

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE THERMODYNAMIQUE
MENTION METALLURGIE PHYSIQUE

PAR

David KURLAT

Mobilité et structure dans le Tellure
et alliages Tellure Sélénium liquides

Soutenue le 18 septembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. A. LACAZE

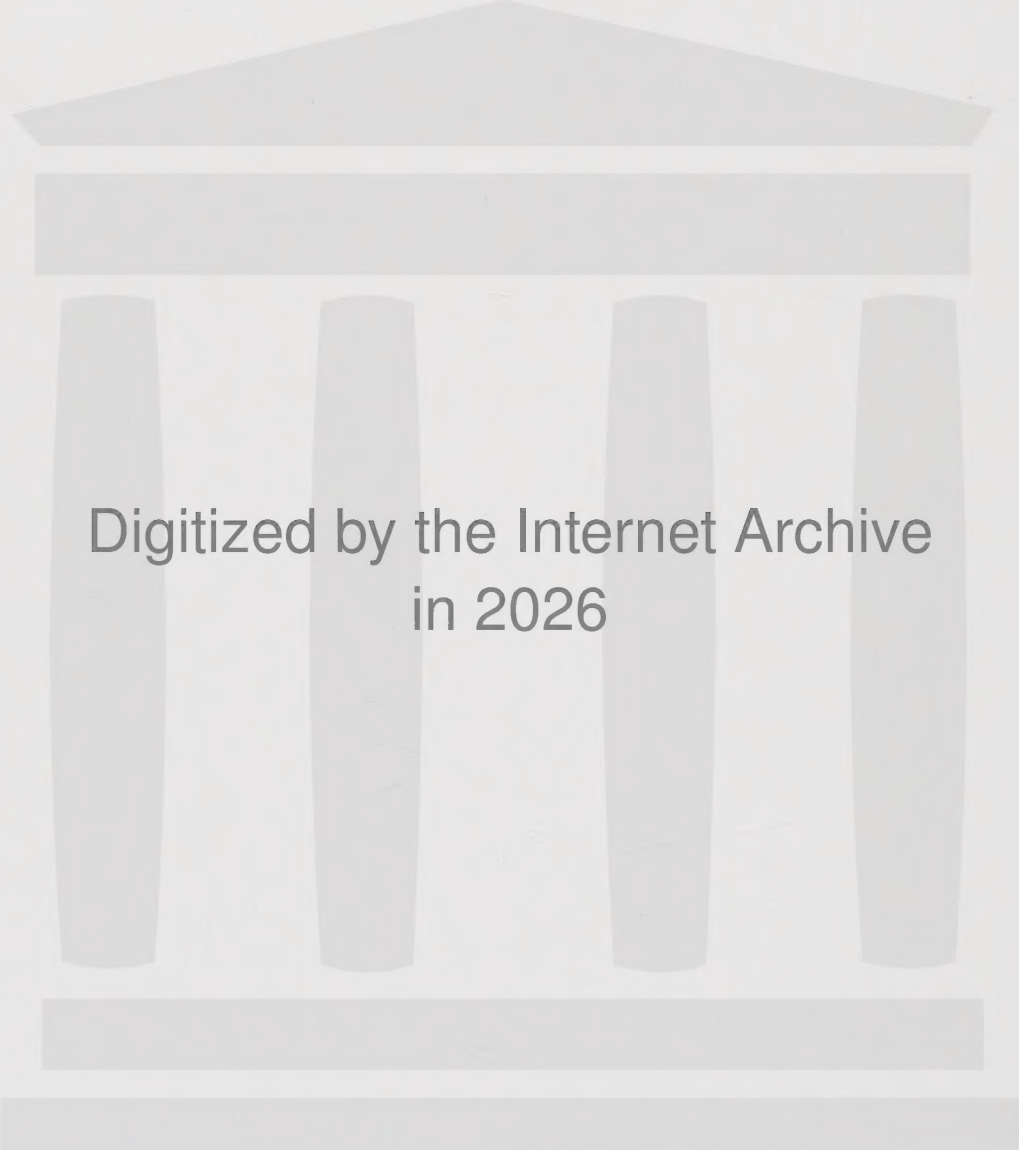
President

E. BONNIER

E. DURAND

P. HICTER

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533909_0031

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE THERMODYNAMIQUE
MENTION METALLURGIE PHYSIQUE

PAR

David KURLAT

**Mobilité et structure dans le Tellure
et alliages Tellure Sélénium liquides**

Soutenue le 18 septembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. A. LACAZE

President

E. BONNIER

E. DURAND

P. HICTER

} Examineurs

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
ARNAUD Paul	Chimie
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BEZES Henri	Chirurgie générale
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
BONNET EYMARD Joseph	Pathologie médicale
BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BRAVARD Yves	Géographie
BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide
BUYLE BODIN Maurice	Electronique
CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
CALAS François	Anatomie
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
CHATEAU Robert	Thérapeutique
CHENE Marcel	Chimie Papetière
COEUR André	Pharmacie chimique
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
CRAYA Antoine	Mécanique
Mme DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale

MM. DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DESSAUX Georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphili- graphie
FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
FELICI Noël	Electrostatique
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GALLISSOT François	Mathématiques Pures
GALVANI Octave	Mathématiques Pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GIRAUD Pierre	Géologie
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM. KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOUP Jean	Géographie
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM. MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
MALIN'S Yves	Clinique obstétricale
MARTIN NOEL Pierre	Séméiologie médicale
MASSEPORT Jean	Géographie
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAUTHENET René	Electrotechnique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
PEBAY PEROULA J.C.	Physique
PERRET René	Servomécanismes
PILLET Emile	Physique industrielle
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REULOS René	Physique industrielle
RINALDI Renaud	Physique
ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puéricul- ture
SANTON Lucien	Mécanique
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie
SILBERT Robert	Mécanique des fluides
SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie générale
VAILLAND François	Zoologie

M. VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAINE Alice	Pharmacie galénique
M. VERAINE André	Physique
Mme VEYRET Germaine	Géographie
MM. VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. BULLEMER Bernhard	Physique
RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. AUBERT Guy	Physique
BEAUDOING André	Pédiatrie
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
BIARREZ Jean-Pierre	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
Mme BONNIER Jane	Chimie générale
MM. CARLIER Georges	Biologie végétale
COHEN Joseph	Electrotechnique
COUMES André	Radioélectricité
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
HACQUES Gérard	Calcul numérique
JANIN Bernard	Géographie
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT REYNAULD Jean	Géologie
SIBILLE Robert	Construction Mécanique
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
M. VALENTIN Jacques	Physique nucléaire

MAITRE DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mlle AGNIUS DELORD C.	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
AMBROISE THOMAS P.	Parasitologie

MM. ARMAND Yves	Chimie
BEGUIN Claude	Chimie organique
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM. BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BOUCHET Yves	Anatomie
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
BRIERE Georges	Physique expérimentale
BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
BRUGEL Lucien	Energétique
BUISSON Roger	Physique
BUTEL Jean	Orthopédie
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
CHIBON Pierre	Biologie animale
COHEN-ADDAD J.P.	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie médicale
CONTE René	Physique
CROUZET Guy	Radiologie
DURAND Francis	Métallurgie
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI J.	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
GAVEND Michel	Pharmacologie
GENSAC Pierre	Botanique
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIDON Maurice	Géologie
GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
GROULADE Joseph	Biochimie médicale
HOLLARD Daniel	Hématologie
HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
IDELMAN Simon	Physiologie animale
IVANES Marcel	Electricité
JALBERT Pierre	Histologie
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
KAHANE André	Physique générale
KUHN Gérard	Physique
Mme LAJZEROWICZ Jeanine	Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LANCIA Roland	Physique atomique
LE JUNTER Noel	Electronique
LEROY Philippe	Mathématiques
LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
LONGUEUE J. P.	Physique nucléaire
LUU DUC Cuong	Chimie organique
MACHE Régis	Physiologie végétale
MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
MARECHAL Jean	Mécanique
MARTIN BOUYER M.	Chimie (CUS)
MAYNARD Roger	Physique du Solide
MICOD Max	Maladies infectieuses
MOREAU René	Hydraulique (INP)

MM. NEGRE Robert	Mécanique
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECCOUD François	Analyse (IUT B)
PEFFEN René	Métallurgie
PELMONT Jean	Physiologie animale
PERRET Jean	Neurologie
PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle PIERY Yvette	Biologie animale
RACHAIL Michel	Médecine interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RICHARD Lucien	Botanique
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
ROUGEMONT (DE) J.	Neuro-Chirurgie
STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
VIALON Pierre	Géologie
VOOG Robert	Médecine interne
VROUSSOS Constantin	Radiologie
ZADWORNÝ François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
CHEEKE John	Thermodynamique
GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme BERIEL Hélène	Physiologie
Mme RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Cette étude a été réalisée au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble dans le Service de Physico-Chimie des Combustibles.

A Monsieur le Professeur A. LACAZE qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse, j'adresse mes remerciements les plus sincères.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur E. BONNIER qui a bien voulu faire partie du jury.

Monsieur F. DURAND, Maître de Conférences m'a suivi au cours de cette étude. Je le prie d'accepter mes remerciements les plus vifs.

Que Monsieur P. HICTER trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'aide dont il m'a fait profiter au cours de ce travail.

A Messieurs BLIN, Chef du Département de Métallurgie, BLUM, Chef de Service de Physico-Chimie des Combustibles et SCHAUB, Chef de Section, j'exprime ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Que Monsieur C. POTARD qui a suivi avec patience et bonne humeur mon travail, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur B. CABANE pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

A tous mes camarades de laboratoire, j'exprime mes très cordiaux remerciements pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée. Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur DUSSERE qui m'a aidé à surmonter bien des difficultés.

Ces recherches ont pu être effectuées grâce à une bourse du Ministère de l'Education Nationale, et pendant la dernière année, à un contrat accordé par le Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

PLAN DE TRAVAIL

INTRODUCTION

CHAPITRE I - DIFFUSION et STRUCTURE ATOMIQUE dans les LIQUIDES

- I-1 - Mobilité atomique et modèles de l'état liquide
- I-2 - Structures et propriétés du tellure et du sélénium liquides

CHAPITRE II - MESURES EXPERIMENTALES

- II-1 - Tellure liquide
- II-2 - Sélénium et alliages Te-Se liquides

CHAPITRE III - INTERPRETATION des RESULTATS EXPERIMENTAUX

- III-1 - Analogie entre le tellure liquide et le tellure solide au voisinage du point de fusion
- III-2 - Etude de la mobilité du tellure par quelques modèles de l'état liquide
- III-3 - Alliages Se-Te

CONCLUSION

ANNEXE I

ANNEXE II

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Des expériences de diffusion des neutrons ou des rayons X montrent que le tellure liquide n'a pas la même structure très près du point de fusion qu'à plus haute température.

La mesure du coefficient d'autodiffusion, c'est-à-dire de la mobilité atomique, permet au même titre que des mesures de viscosité, de pouvoir thermoélectrique, de résistivité ou de chaleur spécifique, de suivre une transition structurale. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la mobilité atomique du tellure liquide au voisinage de son point de fusion.

Nous avons complété ce travail par l'étude de l'influence du sélénium en réalisant des expériences d'auto et d'hétérodifusion dans des alliages Te-Se ($X_{\text{Se}} = 0,01$).

Le chapitre I est une revue de quelques modèles de l'état liquide et une synthèse de nos connaissances actuelles sur la structure du tellure et du sélénium liquides.

Dans le chapitre II nous décrivons la méthode expérimentale utilisée et nous présentons les résultats obtenus.

Enfin, le troisième chapitre de ce mémoire présente une tentative d'interprétation théorique de nos résultats expérimentaux, à partir de modèles de l'état liquide.

CHAPITRE I

DIFFUSION ET STRUCTURE ATOMIQUE DANS LES LIQUIDES

Dans l'état solide la mobilité des atomes est restreinte. Ils effectuent des petits mouvements autour de leurs sites et la probabilité d'un déplacement à grande distance est faible.

Dans un gaz, par contre, pour un temps relativement court, la probabilité est déjà uniforme de trouver un atome en un point quelconque du volume accessible. Dans un liquide la situation est intermédiaire.

I-1/ Mobilité atomique et modèles de l'état liquide :

Pour étudier la mobilité atomique dans un milieu donné, une des méthodes les plus intéressantes est l'utilisation de la fonction de corrélation de paires généralisée⁽¹⁾, $f(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2, t_2)$.

C'est en fait l'étude de la probabilité de trouver un atome à la distance $\vec{r}_2$ ayant une quantité de mouvement $\vec{p}_2$ au temps t_2 , lorsque un autre atome est en $(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t_1)$. Van Hove⁽²⁾ introduit une fonction de corrélation plus simple en utilisant comme variables les différences

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$\tau = t_1 - t_2$$

$$G(\vec{r}, \tau) = G(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, t_1 - t_2) = \iint f(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2, t_2) d\vec{p}_1 d\vec{p}_2$$

La fonction $G(\vec{r}, \tau)$ est proportionnelle à la probabilité de trouver un atome au point $(\vec{r}_2, t_2)$ lorsque un atome se trouve en $(\vec{r}_1, t_1)$.

Cette fonction peut se décomposer en deux termes :

- un terme G_s qui décrit le mouvement d'une particule
- un terme G_d qui décrit les corrélations des mouvements entre atomes différents.

$$G(\vec{r}, \tau) = G_s + G_d.$$

Le premier terme G_s est celui qui permet de décrire l'auto-diffusion, c'est-à-dire la mobilité d'un atome. Pour en donner une expression analytique les deux hypothèses du mouvement aléatoire sont nécessaires :

- les sauts successifs de l'atome sont indépendants les uns des autres.
- les sauts de chaque atome sont indépendants des déplacements des autres atomes.

Chaque atome après un premier déplacement $(\vec{r}, \tau)$, fait un saut $(\vec{\ell}_1, \tau_1)$ tel que $\vec{\ell}_1 \ll \vec{r}$, et $\tau_1 \ll \tau$. La probabilité du premier saut est $G_s(\vec{r}, \tau)$ et celle du second $G_s(\vec{\ell}_1, \tau_1)$. Ces deux probabilités sont indépendantes et les déplacements sont aléatoires. Donc :

$$G_s(\vec{r}, \tau + \tau_1) = \int_v G_s(\vec{r}, \tau) \cdot G_s(\vec{\ell}_1, \tau_1) d\vec{\ell}_1 \quad (I-1)$$

Egelstaff⁽¹⁾ montre que cette fonction peut être développée en série ($\tau_1 \ll \tau$ et $\vec{\ell}_1 \ll \vec{r}$).

$$\frac{\partial G_s}{\partial \tau} \approx \frac{\bar{\ell}_1^2(\tau_1)}{6 \tau_1} \nabla^2 G_s \quad (I-2)$$

$$\text{où } \bar{\ell}_1^2(\tau_1) = \int_v \ell_1^2 G_s(\vec{r}, \tau_1) d\vec{\ell}_1 \quad (I-3)$$

Puisque $\frac{\bar{\ell}_1^2}{\tau_1}$ est constant, la relation (I-2) n'est autre que la deuxième loi de Fick et le coefficient de diffusion est défini par :

$$D = \frac{1}{6} \frac{\bar{\ell}_1^2}{\tau_1} \quad (I-4)$$

relation classique démontrée par Einstein à partir du mouvement brownien.

La transformée de Fourier de $G_s(\bar{r}, t)$ par rapport à $\bar{r}$ et t est la fonction $S_s(k, w)$:

$$S_s(\bar{k}, w) = D k^2 / \pi [w^2 + (Dk)^2]$$

$S_s(k, w)$ peut être mesurée par diffusion inélastique de neutrons, et nous obtenons ainsi D . Il est également intéressant de relier le coefficient d'autodiffusion à la fonction de corrélation des vitesses

$$Z(\tau) = \langle v.(t) v.(t_1) \rangle = v.(0).v.(\tau) \quad (I-5)$$

avec $\tau = t_1 - t$.

Dans cette relation les vitesses $v.(t)$ et $v.(t_1)$ sont les composantes de la vitesse d'un atome aux temps t et t_1 sur l'axe des x .

Le coefficient d'autodiffusion est défini à partir de $Z(\tau)$ ⁽³⁾ par :

$$D = \int_0^\infty \langle v.(0) v.(\tau) \rangle d\tau = \int_0^\infty Z(\tau) d\tau \quad (I-6)$$

La transformée de Fourier de la fonction $Z(\tau)$ est la fonction de répartition des mouvements atomiques du liquide : $\tilde{Z}(w) = f(w)$.

Ce spectre des fréquences s'obtient expérimentalement à partir de la diffusion inélastique de neutrons.

A partir de ces relations March et Brown⁽⁴⁾⁽⁵⁾ proposent une méthode d'estimation du coefficient d'autodiffusion à l'état liquide. Nous utilisons ce modèle dans le troisième chapitre de ce mémoire.

Il est évident que les déplacements atomiques et la structure du milieu sont liés, tous deux dépendant des interactions interatomiques.

Il existe un grand nombre de modèles basés sur une description simple des interactions atomiques. Ils visent à estimer diverses propriétés de l'état liquide et en particulier le coefficient d'autodiffusion. Ces modèles tentent à décrire le liquide soit en partant de la description du solide soit de celle du gaz. En particulier Eyring⁽⁶⁾⁽⁷⁾ transpose à l'état liquide le modèle de diffusion par échange atome-lacune ; ce modèle donne satisfaction

pour la description de l'état solide, en particulier pour les mécanismes lacunaires dans les structures compactes. Un "saut de diffusion" est possible s'il existe un "trou" premier voisin d'un atome qui lui même doit avoir une énergie suffisante pour sauter dans ce "trou".

Ces deux conditions nécessitent une variation d'enthalpie globale Q . La probabilité de déplacement est proportionnelle à $e^{-Q/RT}$ et le coefficient de diffusion est donnée par la loi d'Arrhénius.

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (I-7)$$

Eyring montre que le coefficient de diffusion peut se mettre sous la forme suivante :

$$D = d^2 \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q} \exp \left(-\frac{\epsilon_0}{RT} \right) \quad (I-8)$$

d est la distance de saut, R la constante des gaz parfaits, h la constante de Planck et ϵ_0 l'énergie d'activation qui permet le saut. Les fonctions de partition q^* et q sont celles de l'état activé d'une part et de l'état stable d'autre part. Le logarithme du rapport de fonctions de partition est identique à une différence d'enthalpie libre ; D peut s'écrire :

$$D = \frac{d^2 k T}{h} \exp (\Delta S/R) \exp (-\Delta H/RT) \quad (I-9)$$

ou encore :

$$D = d^2 e \frac{kT}{h} \exp (\Delta S/R) \exp (-Q/RT) \quad (I-10)$$

avec

$$Q = \Delta H + RT \quad (I-11)$$

Il apparaît ainsi une entropie d'activation ΔS que nous utiliserons par la suite. Une hypothèse classique consiste à admettre que l'atome stable est un oscillateur harmonique, alors qu'un atome "activé" en cours de saut, possède un degré de liberté de translation. Cette hypothèse permet d'explicitier q^* et q . Le coefficient de diffusion prend alors la forme classique qui décrit correctement la diffusion par mécanisme lacunaire dans les structures compactes solides :

$$D = d^2 \frac{k\theta}{h} \exp \left(-\frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H^*}{RT} \right) \quad (I-12)$$

avec $\theta = \frac{h\nu}{k}$ température caractéristique des oscillateurs harmoniques.

Eyring, ainsi que Frenkel⁽²⁾ relient également les coefficients de diffusion au coefficient de viscosité.

$$D = \frac{kT}{2r\eta Z} \quad (I-13)$$

Dans cette relation Z est le nombre de premiers voisins, r le rayon atomique et η le coefficient de viscosité.

Mais il faut remarquer que :

- la diffusion est un processus essentiellement irréversible.

Le formalisme d'Eyring fait appel aux fonctions de partition de l'état d'équilibre.

- de nombreux auteurs⁽⁹⁾ mettent en doute l'existence même d'un état activé dans l'état liquide. Si la fluctuation d'énergie qui donne naissance à l'état activé est beaucoup plus grande que l'énergie thermique kT , la distribution en énergie des configurations activée est très étroite et l'hypothèse est satisfaisante. Mais si l'énergie de la fluctuation est de l'ordre de grandeur de kT , et c'est le cas pour un liquide métallique, la distribution des états est tellement large que le liquide dans son ensemble peut être considéré comme activé.

- Dans la relation $D = \frac{1}{6} \frac{\bar{r}^2}{\tau}$ appliquée à l'état solide, il est facile d'identifier $\bar{r}^2$ à des paramètres cristallins.

Par contre pour le liquide, c'est un spectre continu d'amplitudes de déplacements qui semble exister, comme le montrent les expériences de diffusion inélastique de neutrons.

Hicter⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ schématise l'état liquide par un ensemble d'atomes ayant des degrés de liberté de vibration et de translation. Ces derniers résultent des fluctuations locales de densité qui lient cinq atomes⁽¹³⁾. Comme le montre la figure I-1, la forme du puits de potentiel interatomique, dans lequel se trouve un atome, est modifiée lorsque la distance d entre proches voisins augmente. Pour une fluctuation d'amplitude critique d^* la force de rappel devient nulle et il apparaît un degré de liberté de translation

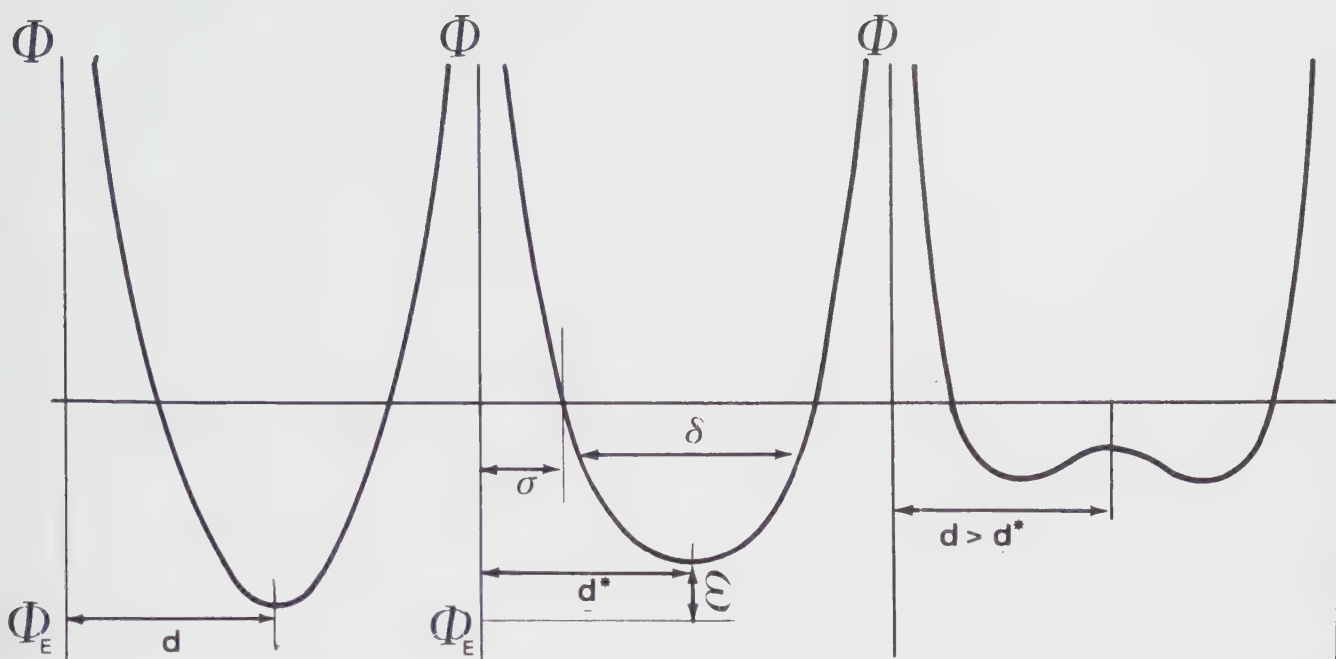


Fig. 1 -1.

d'amplitude δ . Simultanément le potentiel Φ passe de Φ_0 à $\Phi_0 + \epsilon$ défini sur la figure I-1. Dans ce modèle, la quantité de translateurs est telle que l'ensemble des atomes participent pratiquement à ces fluctuations de densité. D'autre part tous les degrés de liberté contribuent à la diffusion. Le spectre continu des amplitudes de déplacements est remplacé par une moyenne des déplacements de chaque degré de liberté. (carré moyen de l'amplitude d'oscillations pour les uns, et distance de translation δ pour les autres). Ici encore ce sont les fonctions de partitions de l'état d'équilibre qui sont utilisées pour atteindre les grandeurs thermodynamiques et le coefficient de diffusion.

Nous reviendrons sur ce modèle dans le troisième chapitre de ce mémoire.

Kirkwood⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ a établi une relation entre le coefficient de diffusion, le potentiel d'interaction de paires et la fonction de distribution de paires $g(r)$, à partir de la relation d'Einstein $D = kT/\xi$ qui lie le coefficient de frottement au coefficient de diffusion D .

Le coefficient de frottement est donné par :

$$\xi^2 = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{M} \int_V V^2 V(R_{12}) g_0^{(2)}(R_{12}) R_{12}^2 dR_{12}$$

avec ρ , concentration moyenne, m masse de l'atome, $g_0^{(2)}$ fonction de distribution de paires, $V(R_{12})$ potentiel de paires.

Cette théorie a été appliquée avec succès⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ en particulier dans le cas des alliages In-Sb. Ainsi il apparaît que la mesure du coefficient d'auto-diffusion peut donner des indications sur les interactions atomiques, mais pour cela, il faut admettre que les forces interatomiques sont centrales et que le potentiel d'interaction peut se décomposer en potentiels de paires, l'interaction entre deux atomes n'est pas perturbée par la présence d'un troisième atome. Lorsque une certaine symétrie est observée dans l'ordre proche, cette méthode de calcul peut être fructueuse. Nous allons voir que dans le cas du tellure liquide, la structure locale est telle que ses hypothèses sont difficilement applicables. Nous avons choisi d'étudier le tellure et les alliages Te-Se qui présentent un intérêt théorique certain à l'état liquide.

I-2/ Structures et propriétés du tellure et du sélénium liquides :

Le tellure et le sélénium sont des exceptions parmi les semi-métaux. En effet leur variation de volume à la fusion est positive, ($\frac{\Delta V}{V} = 4,9 \%$ pour le Te⁽¹⁹⁾ et $\frac{\Delta V}{V} = 16,8 \%$ pour le Se⁽¹⁰⁾), alors que pour les autres semi-métaux elle est négative. Comme tous les éléments semi-métalliques (Si, Ge, Sb, Bi, Te, Se) le tellure et à un degré moindre, le sélénium présentant une entropie de fusion anormalement élevée. Ce fait résulte de la libération à l'état liquide des électrons liés dans les liaisons covalentes à l'état solide. A cette augmentation du désordre correspond évidemment un accroissement d'entropie. Il faut néanmoins remarquer que l'entropie de fusion est déterminée en extrapolant à la température de fusion les courbes représentant les variations d'entropie en fonction de la température dans les états solide et liquide. Ainsi, dans l'entropie de fusion des contributions apportées par des modifications structurales proches du point de fusion peuvent passer inaperçues.

C'est pourquoi nous avons choisi de faire des mesures du coefficient d'autodiffusion dans le tellure liquide au voisinage de son point de fusion. Certains résultats expérimentaux permettent en effet de prévoir un comportement anormal dans cette région.

I-2/1 - Tellure liquide :

La structure du tellure solide est hexagonale mais les atomes se répartissent sur des chaînes hélicoïdales (Fig. I-2). Un atome a deux proches voisins sur la même hélice, et quatre voisins qui appartiennent aux chaînes les plus proches. Comme Cabanne nous noterons cette structure Te_{2+4} . Les liaisons entre atomes d'une même chaîne sont covalentes et entre atomes de chaînes différents du type Van der Waals. Par contre à l'état liquide il est assez difficile de classer le tellure comme semi-métal ou métal. Sa viscosité décroît très fortement entre le point de fusion T_F et $T_F + 30$ K environ⁽²⁰⁾⁽²¹⁾. A partir de cette température la viscosité du tellure devient très proche de celle d'un métal liquide. La densité présente un maximum rela-

tif vers $T_F + 40 \text{ K}$ ⁽²²⁾⁽²³⁾. La conductivité augmente rapidement entre T_F et $T_F + 100 \text{ K}$ ⁽²⁴⁾. Tourand et Breuil⁽²⁵⁾ ont déterminé la courbe de répartition des atomes du tellure liquide par diffusion élastique des neutrons entre 848 K et 1998 K. Entre 873 K et 1023 K les maximums de la courbe $g(r)$ ont des positions qui varient très peu. Ils sont très étroits et bien séparés. Mais contrairement à l'état solide, l'aire au-dessus du premier pic donne 3 premiers voisins, l'aire au-dessus du deuxième correspond à 3 ou 4 deuxièmes voisins et l'aire au-dessus du troisième correspond à 7 atomes. Nous noterons cette structure Te_{3+3} . La structure en chaîne de l'état solide a disparu. Aux températures plus élevées jusqu'à 1998 K, les pics se déplacent et il semble que la structure devienne semblable à celle du polonium α . Les mesures entre le point de fusion (725 K) et 873 K ne sont pas encore publiées. Néanmoins par des mesures de diffusion de rayons X⁽²⁶⁾ il est prouvé que vers 738 K le nombre des premiers voisins est égal à 2. Donc très près du point de fusion la structure en chaîne du tellure solide persiste partiellement.

D'après Cabane et Friedel⁽²⁷⁾ le tellure liquide possède vers 1203 K une structure semblable à celle de l'arsenic solide (A-7) avec conservation des liaisons covalentes. L'angle entre les liaisons est de 100° (103° à l'état solide). La structure est un "réseau" tri-dimensionnel étendu à tout le liquide, mais seul l'ordre local existe. En effet des rotations autour des liaisons covalentes et des changements de positions des atomes sont possibles. Entre 673 K et 773 K ces auteurs suggèrent que la structure en chaînes est conservée, mais que ces dernières sont très courtes. Un mélange de sites "binaires" (atomes ayant seulement 2 plus proches voisins) et "ternaires" (atomes ayant 3 plus proches voisins) est vraisemblable. Lorsque la température croît, des rattachements progressifs de chaîne à chaîne ont lieu. Ce phénomène conduit à la structure A-7. Les mesures de la variation du coefficient de viscosité en fonction de la température indiquent une très forte valeur de l'énergie d'activation, vers $T_F + 30 \text{ K}$. Passée cette température, l'énergie d'activation reste pratiquement constante jusqu'aux environs de 823 K.

Il semble naturel de penser que cette transition résulte de la diminution des sites "binaires" et de l'accroissement du nombre des sites "ternaires".

I-2/2 - Sélénium liquide :

A l'état solide la structure du Se est du même type que celle du Te. Par contre sa résistivité est plus proche de celle d'un isolant que de celle d'un semi-conducteur. A l'état liquide des mesures de résistivité faites avec des échantillons de sélénium débarrassés de leur oxygène montrent que la discontinuité entre l'état solide et l'état liquide n'apparaît pas. Sa viscosité à l'état liquide est beaucoup plus grande que celle du tellure entre son point de fusion (493 K) et 573 K environ.

Aux températures plus élevées, elle se rapproche de celles des métaux liquides. A l'aide des mesures de diffusion de rayonnement X il semble établi que le sélénium liquide présente des anneaux du type Se_8 . Entre 493 K et 573 K le sélénium conserve une structure en chaîne, beaucoup plus marquée que dans le cas du tellure. On peut considérer le sélénium liquide comme un mélange des chaînes formées de cycle Se_8 et d'anneaux de Se_8 libre.

Eisenberg et Tobolsky⁽²⁸⁾ par un calcul d'équilibre cycle-chaîne ont estimé que la longueur des chaînes serait de 1300 unités. Il semble naturel que de petites quantités de sélénium ajoutée à du tellure auront pour effet de renforcer la structure en chaînes du $\text{Te}_{2+4'}$, ou bien de créer des chaînes Se-Te. Des mesures expérimentales⁽¹⁹⁾ et ⁽²¹⁾ ont permis de vérifier que le domaine de forte viscosité s'étend vers des températures plus hautes (100 K environ), dans les alliages Te-Se ($X_{\text{Se}} = 0,1$ et $X_{\text{Se}} = 0,3$). Il est donc très intéressant de vérifier si des concentrations plus faibles encore de sélénium suffisent à renforcer la structure en chaînes du tellure. En outre la mesure du coefficient d'autodiffusion du sélénium permet d'apprécier de façon qualitative si les liaisons Te-Se sont faibles comparées aux liaisons Te-Te.

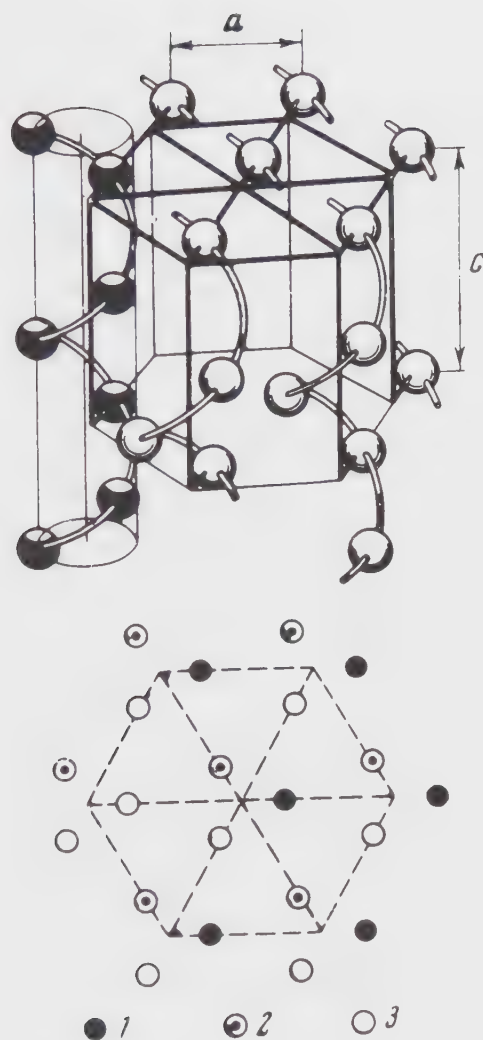


Fig. 1 - 2. Structure du Tellure

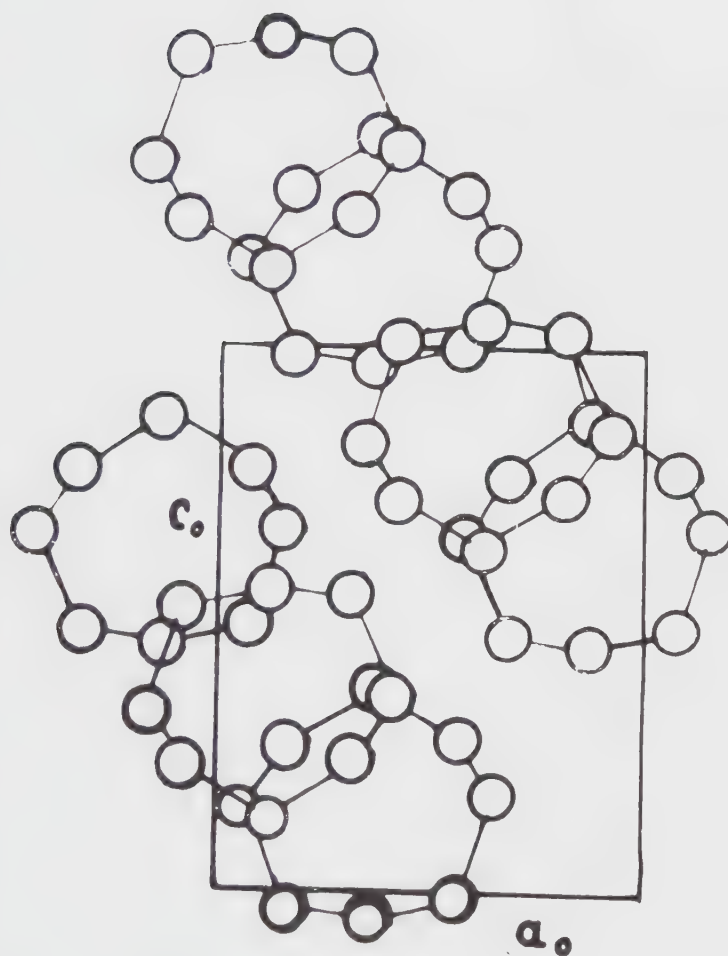


Fig. I - 3. Structure du Sélénium

CHAPITRE II

MESURES EXPERIMENTALES

Pour étudier la diffusion à l'état liquide quatre méthodes sont plus particulièrement utilisées.

Careri⁽²⁹⁾ utilise deux capillaires "semi-infinis", de longueur 8 cm et d'un diamètre de 1 mm. L'un est rempli de l'élément inerte, l'autre de l'élément activé. Les deux capillaires sont placés face à face pour permettre la diffusion. Cette méthode a l'avantage d'éviter de perturber les mesures par les effets d'immersion dans un bain "infini".

Nous avons essayé cette méthode dans le cas du tellure (Fig. II-1) sans réussir à maintenir le tellure dans le capillaire supérieur. L'extrême fluidité du tellure liquide est responsable de cet état de fait. Une autre méthode présente une excellente précision⁽⁴⁰⁾⁽³⁰⁾⁽³¹⁾. Elle consiste à percer les capillaires dans un empilement de disques. Ces disques mobiles les uns par rapport aux autres, permettent un cisaillement du capillaire liquide en fin de diffusion et avant la solidification de l'échantillon. Cette méthode évite tout brassage lors de la solidification et ne perturbe donc pas la distribution du soluté radioactif. Potard a réalisé quelques expériences sur le tellure liquide par cette méthode (Fig. II-5). Malheureusement le tellure liquide est tellement fluide qu'il s'échappe entre les disques, quelle que soit la perfection du système.

Récemment Larsson et Lodding⁽³²⁾ ont utilisé une méthode directe de mesure dans le cas du gallium.

Une goutte d'élément radioactif est placée à l'extrémité inférieure d'un capillaire. Le reste du capillaire est rempli de l'élément inerte et l'extrémité supérieure est scellée. Le capillaire est ensuite immergé dans un bain à température constante en face d'un compteur de rayonnement

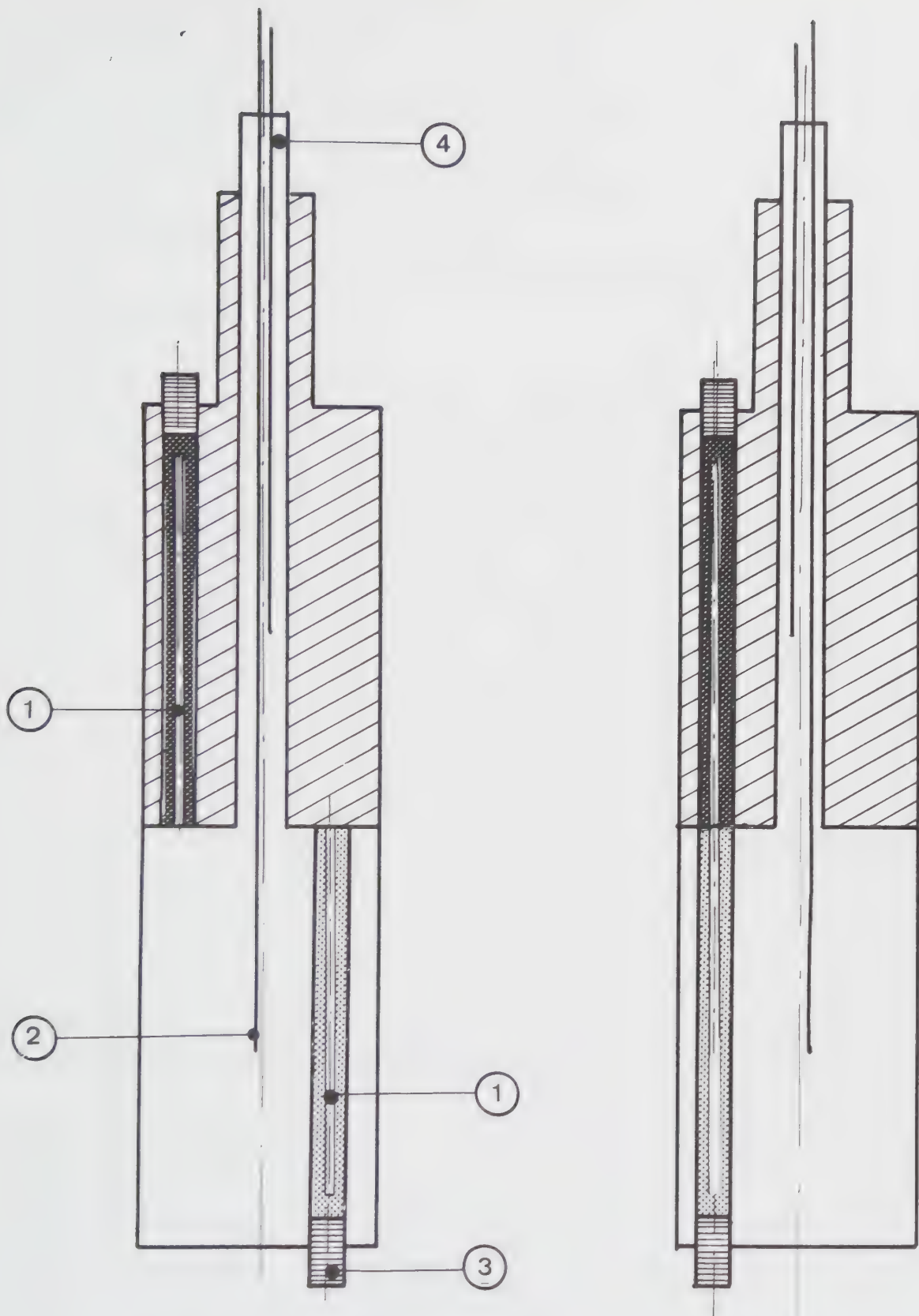


Fig. II-1

- 1) Capillaire
- 2) Thermocouple
- 3) Vis de pression
- 4) Commande extérieure

gamma. Le rayonnement gamma émis par l'élément radioactif est analysé en cours de diffusion. Les avantages de cette méthode sont nombreux :

- les effets de solidification et d'immersion dans un bain n'interviennent plus.
- les mesures peuvent être répétées à plusieurs stades de la diffusion.

Cette méthode très séduisante pour des éléments à bas point de fusion, est d'un emploi plus délicat à haute température.

La méthode la plus utilisée est celle dite du "réservoir-capillaire"⁽³⁾. Nous l'avons utilisée pour nos expériences sur le tellure et les alliages Te-Se liquides.

II-1 - Tellure liquide :

II-1/1 Méthode expérimentale :

La méthode du "réservoir-capillaire" consiste à immerger verticalement un capillaire de longueur définie L , contenant un mélange d'isotopes stables et radioactifs de tellure liquide dans un bain de tellure stable à même température. Pour satisfaire à la condition de bain "infini" le volume du bain doit être suffisamment grand par rapport à la capacité du capillaire pour que sa concentration en isotopes radioactifs reste négligeable au cours du recuit de diffusion. L'extrémité supérieure du capillaire est ouverte et permet le départ du traceur. La concentration initiale en atomes radioactifs étant C_0 dans le capillaire, les conditions aux limites suivantes sont théoriquement établies.

$$t = 0 \quad 0 < x < L \quad C = C_0$$

$$t \neq 0 \quad C(L, t) = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0, t) = 0$$

Dans ces équations x est la distance mesurée à partir de l'extrémité inférieure du capillaire. C est la concentration par unité de volume des atomes de tellure radioactifs. L'équation de Fick $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ possède alors une solu-

tion qui conduit à l'expression de la concentration moyenne $\bar{C}$ (Annexe I)⁽³⁴⁾

$$\frac{\bar{C}-C_i}{C_0-C_i} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp - (2n+1)^2 \frac{\pi^2 D t}{4 L^2}$$

Nous avons calculé D par itération en considérant les deux premiers termes de la série. Le troisième peut être négligé. Yang et Derge⁽³⁵⁾, pour les mêmes conditions aux limites, calculent D avec la formule suivante :

$$D = \frac{\pi}{t} \left[\frac{L}{2} \left(\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_i} \right) \right]^2$$

Les deux formules amènent à des valeurs de D très voisins.

Ainsi la détermination expérimentale de cette concentration moyenne en tellure radioactif restant dans le capillaire après un temps de diffusion déterminé, permet de calculer la valeur de D à une température fixée. Les tubes capillaires de 1 mm et 1,5 mm de diamètre et de longueur comprise entre 5 et 7 cms sont réalisés en graphite. Ce matériau est chimiquement inerte vis à vis du tellure liquide ; sa conductibilité thermique, voisine de celle du métal, autorise une mise en équilibre thermique rapide ainsi qu'une trompe efficace.

D'autre part, la fine porosité du graphite utilisé, évite la présence de bulles de gaz dans le canal capillaire. Le remplissage du capillaire est effectué après un recuit à haute température sous vide secondaire destiné à dégazer le graphite. Les tubes capillaires sont sortis dans le fond d'un creuset de graphite rempli du mélange Te-Te radioactif (Fig. II-2), contenant 0,1 atomes % de traceur Te_{52}^{127} . L'isotope Te_{52}^{127} a une période de 109 jours. De l'argon purifié est alors admis en légère surpression provoquant le remplissage du capillaire. Une mesure de radioactivité tout le long du capillaire permet de contrôler la qualité de cette opération.

Le recuit de diffusion proprement dit constitue la deuxième opération. Capillaire et bain "infini" sont placés séparément dans le four où

règne une surpression d'argon, destinée à réduire la vitesse d'évaporation du tellure. Lorsque la température choisie est atteinte, l'immersion du capillaire est effectuée. La température est maintenue constante à $\pm 0,5$ K pendant la durée du recuit de diffusion.

Un gradient thermique longitudinal positif très faible ($0,1 \text{ Kcm}^{-1}$) est créé pour annihiler les courants de convection dans le capillaire. L'effet de thermodiffusion qui pourrait résulter de ce gradient est parfaitement négligeable⁽⁴⁶⁾. L'ensemble du montage expérimental est représenté sur la figure II-3. Le four est un four ADAMEL permettant une constance de la température à $\pm 0,5$ K. Les températures sont mesurées par potentiomètre enregistreur type MECI.

La durée du recuit de diffusion est ajustée pour que les conditions limites soient respectées. A l'issue de ce maintien le capillaire est extrait du bain et trempé dans un courant d'argon. L'analyse par comptage γ permet de déterminer la concentration moyenne en traceur et éventuellement le profil de concentration dans le capillaire (Fig. II-4). A titre de contrôle de la condition aux limites pour $X = 0$ la concentration dans un capillaire bouché a été mesurée après chaque expérience.

II-1/2 - Résultats expérimentaux⁽⁴¹⁾:

Il a été procédé à neuf déterminations entre 733 K et 814 K. Les valeurs du coefficient d'autodiffusion, obtenues par cette méthode, sont entachées d'une erreur relative de l'ordre de 10 %. Celle-ci provient essentiellement du respect imparfait des conditions aux limites, notamment à l'embouchure du capillaire.

Les autres sources d'erreurs, telles que les inhomogénéités de concentration, la dispersion des résultats d'analyse et les fluctuations de température sont faibles.

Les difficultés d'emploi du tellure liquide augmente avec

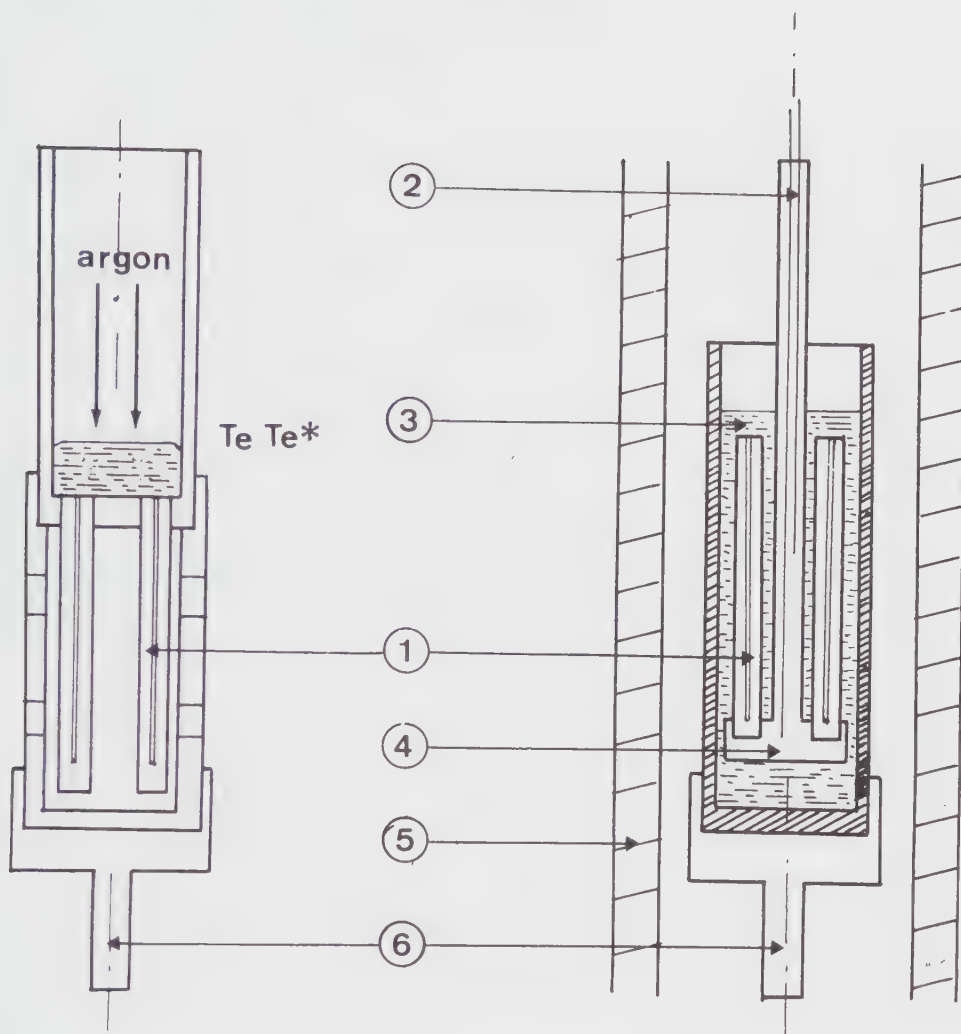


Fig. II -2

Fig. II-3

- 1) Capillaire
- 2) Thermocouple
- 3) Bain infini
- 4) Support - capillaire
- 5) Four
- 6) Support-creuset

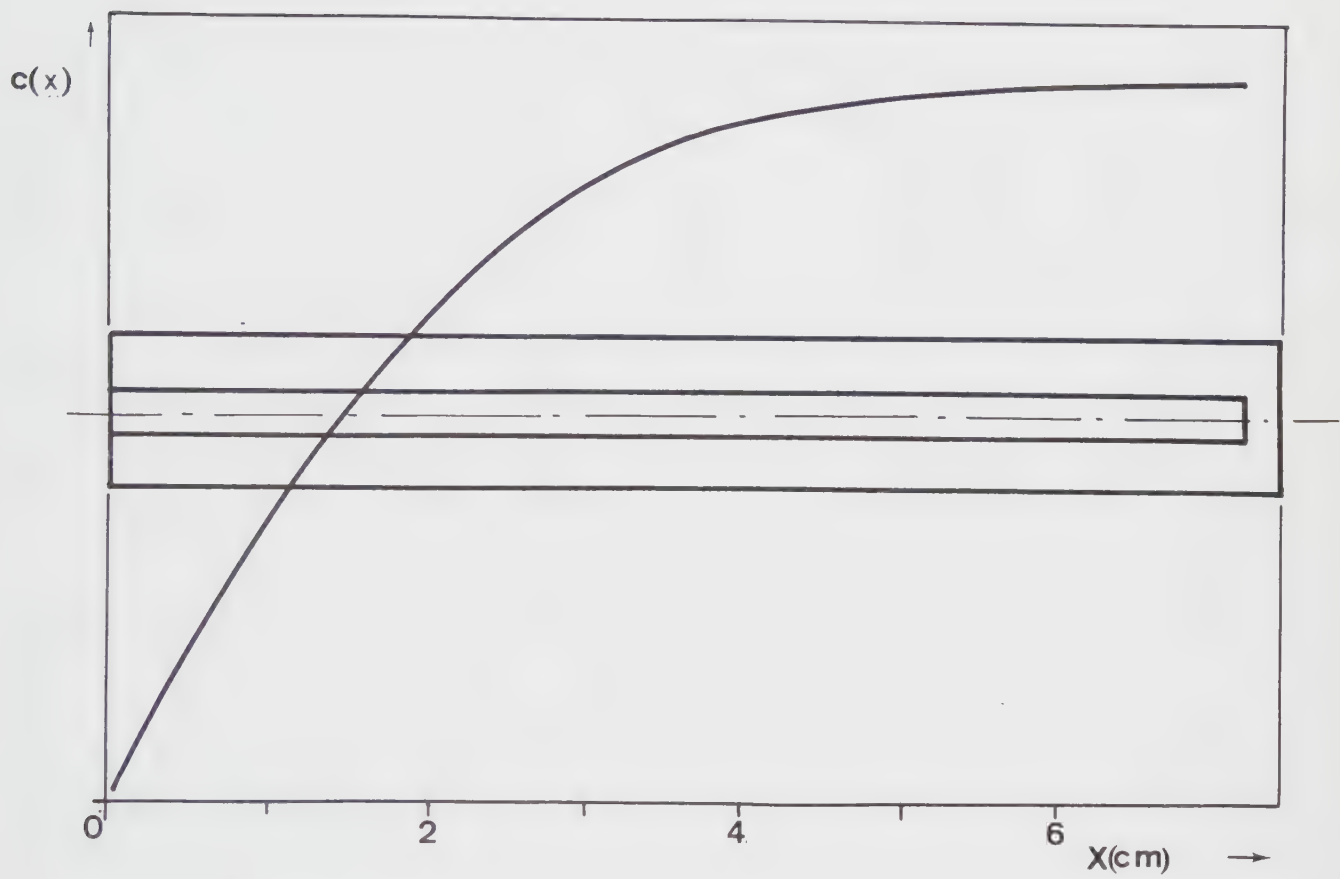


Fig.II-4. Profil de concentration

la température, en particulier à cause de sa forte tension de vapeur. Les vapeurs de tellure corrodent les divers éléments du four, et une partie du tellure s'échappe par vaporisation. C'est pourquoi nous nous sommes limités à 814 K.

Comme le montre le tableau II-1, l'ensemble des résultats est cohérent.

$D \cdot 10^5 (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$	Température (K)	L (cm)	t (sec)
2,5	733	6,89	72.000
2,6	741	5,85	83.700
3,6	745	7,0	66.300
4,8	751	5,0	32.400
4,5	754	5,0	32.400
4,9	769	7,0	86.400
4,9	783	7,0	64.800
5,1	789	5,0	32.400
4,4	814	7,0	50.400

TABLEAU II-1

La figure II-5 représente la variation du logarithme du coefficient d'autodiffusion en fonction de l'inverse de la température. Nous avons porté également une valeur déduite d'expériences de diffusion inélastique des neutrons⁽³⁶⁾. L'accord entre les deux types de mesure est satisfaisant. Cette représentation met en évidence l'existence de deux domaines distincts. Dans le domaine de température compris entre le point de fusion T_F et $T_F + 30$ K environ, l'ajustement de la loi d'Arrhénius d'après les points expérimentaux permet de déterminer une énergie d'activation $Q = 35,5 \text{ k} \cdot \text{cal} \cdot \text{atome}^{-1}$ et une constante $D_0 = 1,02 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Ces deux valeurs sont anormalement élevées pour un métal liquide.

A plus haute température, la variation lente du coefficient d'autodiffusion montre que l'énergie d'activation devient très faible.

Si la dispersion des points expérimentaux dans ce domaine de température ne permet pas une détermination significative de l'énergie Q , sa valeur probable est néanmoins comparable à celle des métaux liquides. Ces

résultats sont confirmés par les valeurs de l'énergie d'activation déduites de la variation avec la température, de la viscosité du tellure liquide⁽²⁰⁾.

La figure II-6 compare les variations avec la température des coefficients de diffusion et de viscosité du tellure liquide. Un comportement semblable a été observé pour le gallium liquide⁽³⁷⁾.

II-2 - Sélénium et alliages Te-Se liquides :

Nous avons utilisé la même méthode expérimentale que dans le cas du tellure liquide. L'isotope utilisé est le Se_{34}^{75} qui possède une période de 120 jours. Dans le cas du sélénium liquide, nous nous sommes heurtés à plusieurs difficultés. Comme le tellure, le sélénium présente une tension de vapeur très élevée. D'autre part, sa variation de volume à la fusion est particulièrement importante $\frac{\Delta V}{V} = 16,8 \%$ (Chapitre I).

En fin d'opération une fraction non négligeable de chaque capillaire reste vide. Il est alors très difficile de donner des résultats précis. D'autre part les vapeurs de sélénium attaquent le tube en acier inoxydable du four. Des expériences faites à 528 K et 568 K nous ont permis de constater que la mobilité du sélénium est faible, notablement plus petite que celle des métaux liquides en général. Ces résultats douteux, n'ayant qu'une valeur indicative, sont reportés dans le tableau II-2.

$D \cdot 10^5 (\text{cm}^2 - \text{sec}^{-1})$	Température (K)	L (cm)	t(sec)
0,76	528	6,9	82.800
0,45	568	7,2	147.600

TABEAU II-2

Ces valeurs sont à comparer à la valeur $D = 0,9 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 - \text{sec}^{-1}$ (38) obtenues à 613 K par des expériences de diffusion inélastiques des neutrons. Enfin, les mesures de viscosité⁽²⁰⁾ confirment la faible mobilité du sélénium liquide.

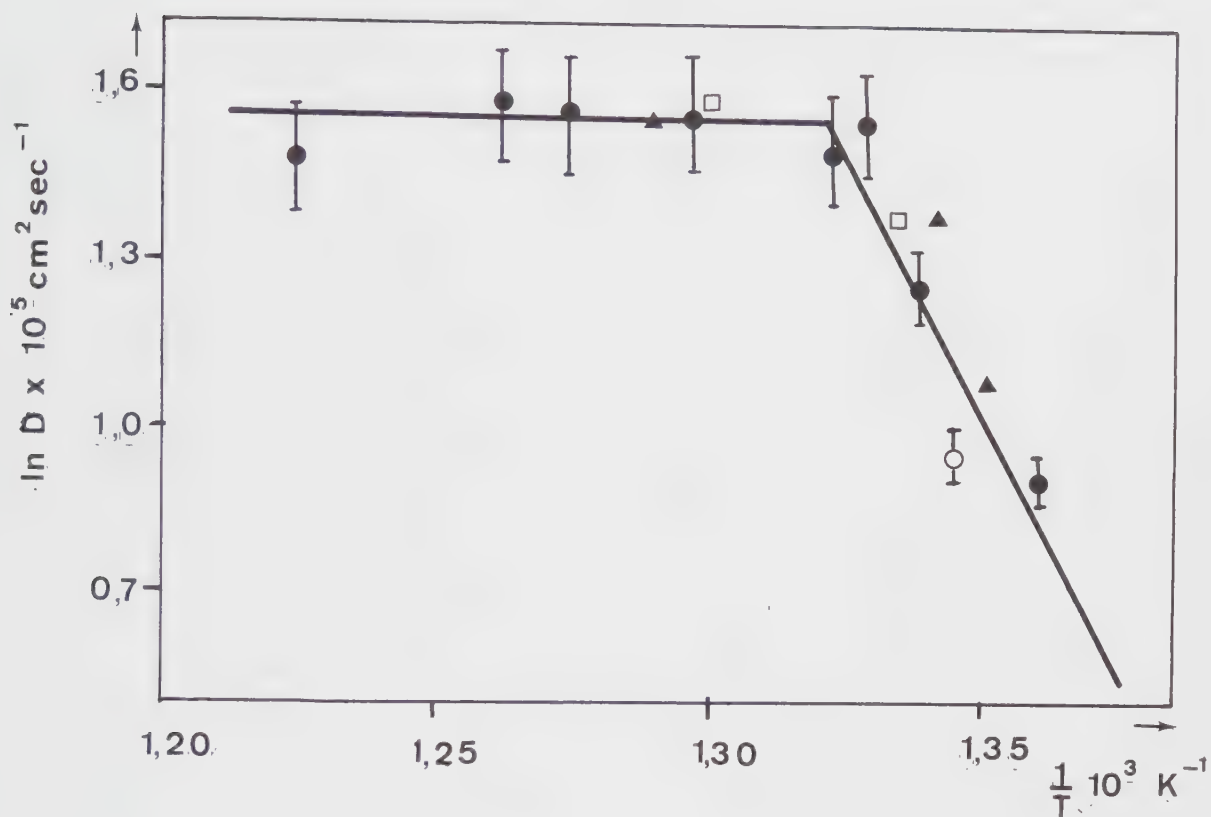


Fig. II-5 Variation du coefficient de diffusion (Te) avec la température.

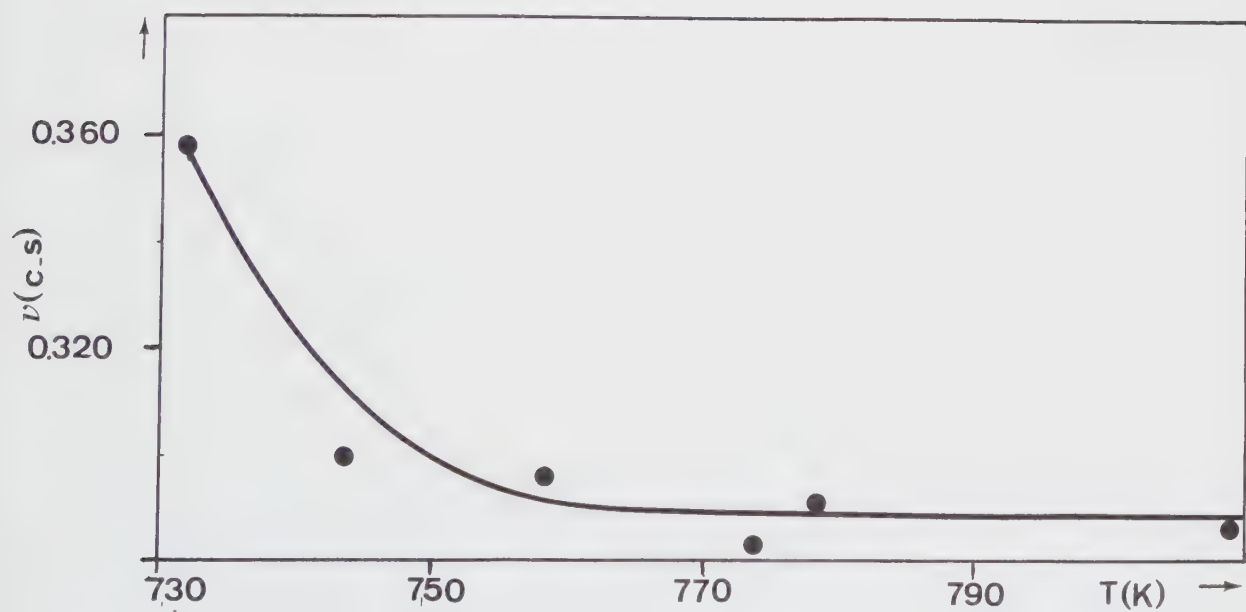
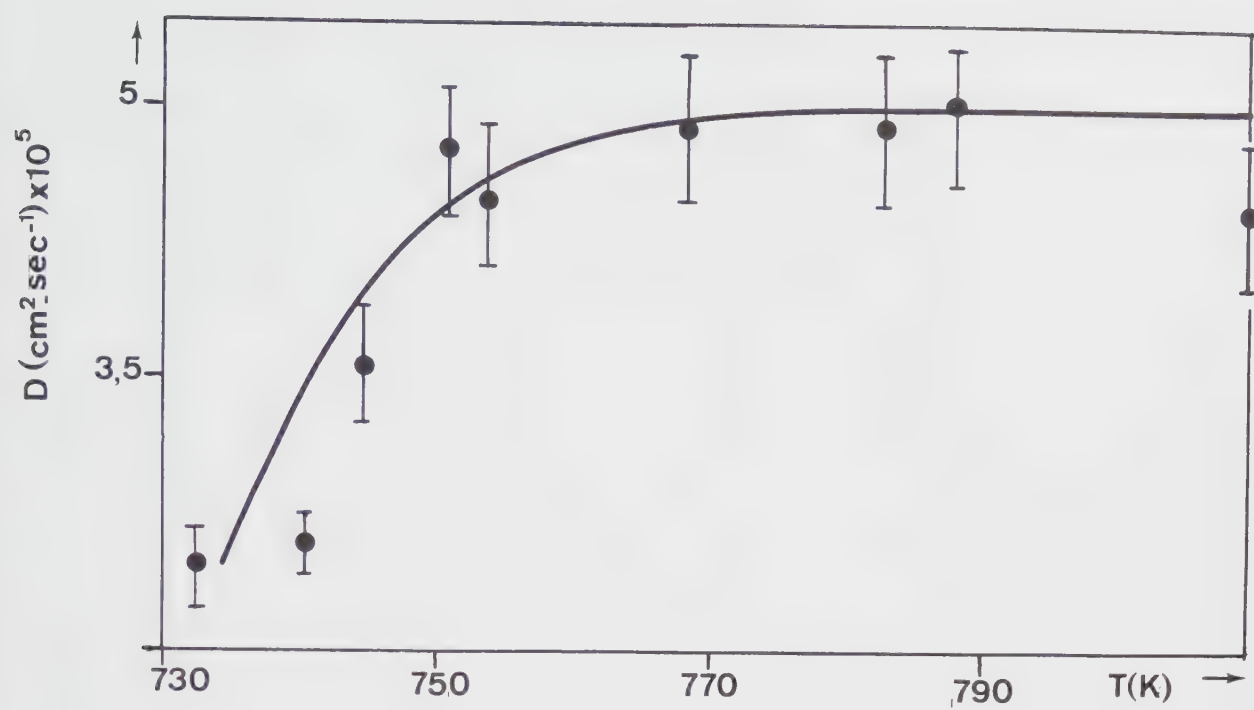


Fig. II-6 Variation avec la température des coefficients de diffusion et de viscosité (Tellure)

Nous avons également étudié la mobilité du sélénium dilué dans le tellure liquide. Nous avons étudié la variation du coefficient de diffusion du sélénium, en fonction de la température pour un alliage Te-Se. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II-3.

$D \cdot 10^4 \text{ (cm}^2\text{-sec}^{-1}\text{)}$	Température (K)	L (cm)	t (sec)
1,5	742	4,0	9.600
1,2	751	4,0	9.600
1,9	764	4,0	10.800
2,3	781	7,0	22.500

TABLEAU II-3

($X_{\text{Se}} = 0,01$)

La figure II-6 montre la variation de $\ln D_{\text{Te-Se}}^{\text{Se}*}$ en fonction de $1/T$. Un ajustement sur la loi d'Arrhénius conduit à une énergie d'activation $E = 8,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ et à un terme pré-exponentiel $D_0 = 9,41 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$. Ces résultats montrent que la mobilité du sélénium dilué dans le tellure liquide est notablement plus importante que celle du tellure pur.

Movlanov et Kuliev⁽³⁹⁾ ont également mesuré le coefficient de diffusion de ce dilué dans le Te liquide. Ces auteurs déposent une couche mince de sélénium radioactif à une des extrémités d'un capillaire rempli de tellure. Ils expriment la variation du coefficient de diffusion $D_{\text{Te-Se}}^{\text{Se}*}$ par une loi d'Arrhénius

$$D_{\text{Te-Se}}^{\text{Se}*} = 3,6 \cdot 10^{-3} \exp (-5.700/RT)$$

Il semble que la méthode utilisée par ces auteurs présente une erreur de principe. En effet le temps nécessaire pour arriver en température est comparable au temps propre de diffusion. Si bien que pendant l'échauffement de l'échantillon, la diffusion n'est pas négligeable et les conditions aux limites qui servent à résoudre l'équation de Fick ne sont plus valables. Il est intéressant de voir si la présence de sélénium relativement "rapide" modifie la mobilité atomique du tellure. C'est pourquoi nous avons étudié le coefficient de dif-

fusion du tellure dans l'alliage Te-Se ($X_{\text{Se}} = 0,01$) en utilisant encore l'isotope Te_{52}^{127} .

Les résultats des deux expériences réalisées sont reportés dans le tableau II-4 et montrent que le sélénium à faible concentration ne modifie pas le coefficient de diffusion du tellure (Fig. II-5).

$D_{\text{Te}^* \text{Te-Se}}$	T (K)	L (cm)	t (sec)
4,0	748	5,6	63.000
5,3	768	7,0	57.600

TABLEAU II-4

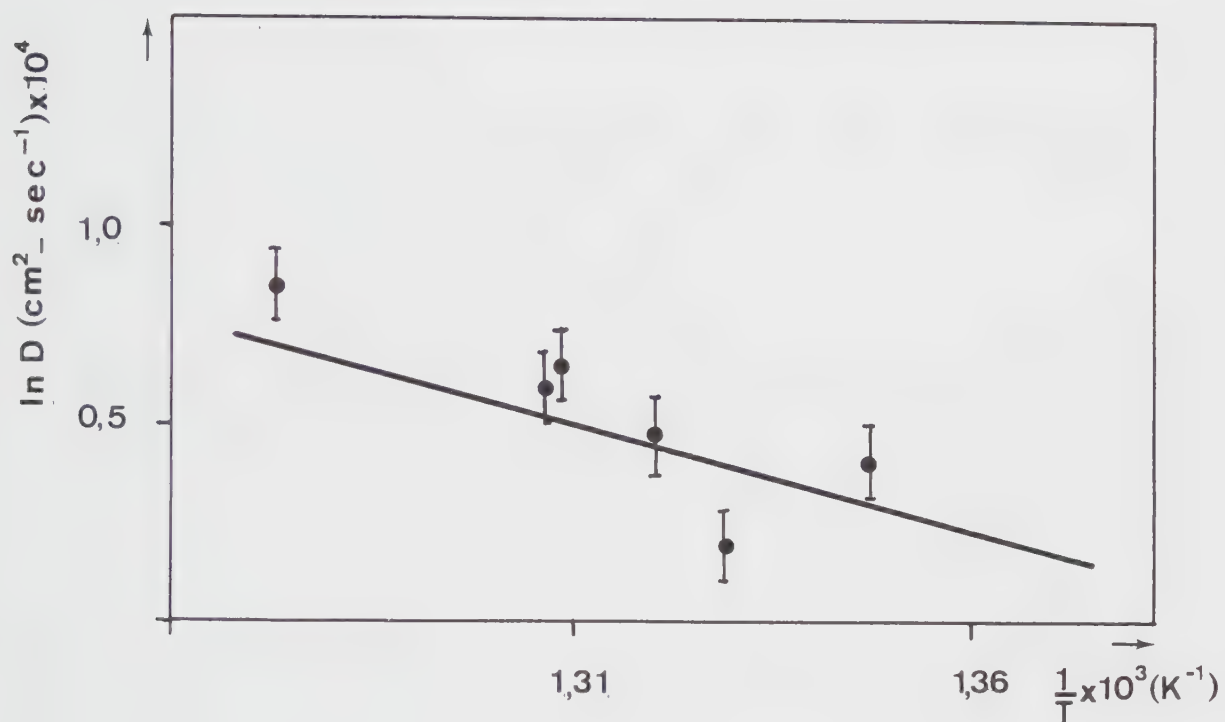
Nous disposons ainsi d'un ensemble de résultats expérimentaux que nous allons essayer d'interpréter en termes de structure et des liaisons interatomiques dans la suite de ce mémoire.

Comme nous l'avons dit dans ce chapitre, le sélénium et le tellure ne sont pas d'un maniement aisé.

Leur variation de volume à la fusion est positive et très importante pour le sélénium. Cette caractéristique fait que les capillaires remplis de ce dernier élément se retrouvent plus ou moins vides après refroidissement.

La très forte tension de vapeur du tellure et du sélénium empêche de réaliser des expériences à hautes températures et il est nécessaire de travailler sous une surpression d'argon.

La toxicité du tellure et du sélénium est dangereuse dès que ces éléments sont à l'état gazeux ou sous forme de fine poussière. C'est pourquoi toutes les opérations - montage, ~~démoulage~~ des capillaires, défournement - se font sous aspiration. Par contre, la possibilité d'utiliser des capillaires en graphite est un avantage certain. La fine porosité du matériau utilisé facilite le remplissage des capillaires. Cette opération est réalisée simplement à l'aide d'une surpression d'argon.



Variation du coefficient de diffusion avec
la température $(T_{\text{Se}}^* - T_{\text{Se}})$

CHAPITRE III

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nos résultats expérimentaux sur la variation du coefficient de diffusion du tellure liquide avec la température, mettent en évidence un changement de pente très net au voisinage de $T_F + 30$ K.

Dans cet intervalle de température un lissage linéaire nous a permis de déterminer une énergie d'activation Q et un terme pré-exponentiel D_0 :

$$Q = 35,5 \text{ k cal.mole}^{-1}$$

$$D_0 = 1,02.10^6 \text{ cm}^2\text{-sec}^{-1}.$$

Alors même que la valeur du coefficient de diffusion D reste voisine de celles des métaux liquides les valeurs de D_0 et Q sont anormalement élevées. Dans le tableau III-1 nous avons comparé les valeurs obtenues pour le tellure avec celles de quelques métaux liquides représentatifs.

Elément	$D_0 (\text{cm}^2\text{-sec}^{-1})$	$Q (\text{k cal.mole}^{-1})$
Ag (f.c.c.)	$5,8.10^{-4}$	7,66
Na (b.c.c.)	$1,1.10^{-3}$	2,43
Sn (tetrag.)	$3,02.10^{-4}$	2,58
In (tetrag.)	$3,34.10^{-4}$	2,55
Cu (f.c.c.)	$1,46.10^{-3}$	9,71
Te (hexag.)	$1,02.10^{-6}$	35,5

TABLEAU III-1

Valeurs de D_0 et Q pour quelques éléments liquides.

III-1 - Analogie entre le tellure liquide et le tellure solide au voisinage du point de fusion .

Ghoshtagore⁽⁴⁰⁾ a mesuré le coefficient d'autodiffusion du tellure solide parallèlement et perpendiculairement à l'axe c , sur des monocristaux entre 573 K et 673 K. Pour les énergies d'activation, les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$Q_{|| [0001]} \approx 40 \text{ k.cal.mole}^{-1}$$

$$Q_{\perp [0001]} \approx 46 \text{ k.cal.mole}^{-1}$$

L'ordre de grandeur de ces valeurs est comparable à celui que nous avons obtenu , pour le tellure liquide entre T_F et $T_F + 30$ K. En ce qui concerne le terme pré-exponentiel, les valeurs suivantes ont été déduites pour l'état solide :

$$D_{0|| [0001]} = 1,03.10^2 \text{ cm}^2\text{-sec}^{-1}$$

$$D_{\perp [0001]} = 3,91.10^4 \text{ cm}^2\text{-sec}^{-1}$$

Dans l'état solide la théorie classique du mécanisme lacunaire explicite D_0 sous la forme suivante⁽³⁴⁾:

$$D_0 = d^2 \left(\frac{k\theta}{h} \right) \exp (\Delta S/R) \quad (\text{III-1})$$

La variation d'entropie ΔS est la somme d'une entropie de création de lacunes et d'une entropie de migration de lacunes ("saut" atome-lacune). Ghosthagore recherche évidemment l'explication de la valeur élevée de D_0 dans une valeur anormalement élevée de cette entropie :

$$\left(\frac{\Delta S}{R} \right)_{|| [0001]} = 6,96$$

$$\left(\frac{\Delta S}{R} \right)_{\perp [0001]} = 10,65$$

Pour obtenir ces résultats l'auteur utilise $\theta = 129$ K et pour la maille $a = b = 5,9268 \text{ \AA}$ et $c = 4,4565 \text{ \AA}$.

La valeur que nous obtenons pour le liquide par la même méthode de calcul est encore plus élevée :

$$\left| \left(\frac{\Delta S}{R} \right)_{\ell} \right| \approx 19,5$$

Ceci résulte vraisemblablement d'un degré de désordre très grand. D'après Glazov⁽²⁰⁾ les entités présentes dans le tellure liquide sont des éléments résiduels de la structure solide (chaînes d'atomes) et des atomes non liés. Ainsi en admettant que la vitesse de diffusion des éléments de chaînes est négligeable devant celles des atomes moins liés, le coefficient de diffusion mesuré représente presque intégralement la mobilité de ces derniers.

Lorsque la température s'élève, l'accroissement du nombre des atomes non liés, par la dissociation des éléments de chaîne, peut justifier l'augmentation rapide de D . A cette augmentation participe également, mais pour une faible part, l'accroissement de la mobilité avec la température. Ainsi les valeurs de Q et D_0 seraient liées à cette dissociation des éléments de chaînes.

Cabane⁽⁴²⁾ considère une transition, aux environs de $T_F + 30$ K, entre une structure Te_{2+4} (2 proches voisins et 4 voisins plus éloignés) du même type que celle du solide, et une structure Te_{3+3} (3 proches voisins et 3 voisins plus éloignés), en accord avec les résultats de diffusion X ou neutronique (Chapitre I). Cette interprétation est équivalente de la précédente si l'énergie de liaison est plus faible pour la configuration locale 3+3 que pour la configuration 2+4. Une autre possibilité d'interprétation de nos résultats expérimentaux réside dans l'utilisation de modèles.

III-2 - Etude de la mobilité du tellure par quelques modèles de l'état liquide :

Il est intéressant de comparer le coefficient de diffusion D au coefficient de viscosité η .

La formule semi-empirique de Stokes-Einstein-Eyring (Chapitre I) peut être utilisée :

$$\eta D = \frac{kT}{Z \left(\frac{V}{V_1}\right)^{1/3}} \quad (\text{III-2})$$

Choisir la distance interatomique égale à $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ revient ici à prendre une valeur moyenne entre les premiers (2 ou 3) et les deuxièmes voisins (3 ou 4).

A partir de la relation III-2 et des valeurs expérimentales de η et D nous pouvons déterminer le nombre Z de "premiers voisins".

Entre T_F et $T_F + 30$ K l'ajustement est obtenu pour $Z = 4,8$. Au delà de $T_F + 30$ K, Z devient égal à 4. Sur la figure III-1 nous avons représenté la variation avec la température du coefficient de diffusion D calculée à partir des données de viscosité en utilisant $Z = 6$. Cette représentation ainsi que les ajustements précédents mettent en évidence l'insuffisance d'un modèle en proches voisins dans le cas du tellure liquide. Mais il est néanmoins intéressant de constater que les évolutions en fonction de la température de D et η sont identiques.

L'analyse précédente, faite avec des modèles très simplifiés, montre que la structure du tellure solide (configuration locale en $2 + 4$ voisins), persiste dans le tellure liquide au voisinage de son point de fusion. D'après Cabane, la configuration locale stable à haute température du type Te_{3+3} correspond à des puits de potentiel assez faibles; à cette faible énergie de liaison correspond une valeur relativement élevée du coefficient de diffusion et une faible viscosité. Par contre à la structure locale Te_{2+4} , correspond un puits de potentiel profond. Un atome reste lié aux mêmes proches voisins pendant un temps beaucoup plus long que le temps de vie des configurations Te_{3+3} . Pour aller plus en avant dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux, il est intéressant d'utiliser la fonction d'autocorrélation des vitesses $Z(\tau)$. Le coefficient de diffusion D est égal à (Annexe II)

$$D = \int_0^{\infty} \langle v.(0) v.(\tau) \rangle d\tau = \int_0^{\infty} Z(\tau) d\tau \quad (III-3)$$

Plus intéressante est la transformée de Fourier de la fonction $Z(\tau)$

$$\tilde{Z}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} Z(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (III-4)$$

Cette fonction $\tilde{Z}(\omega)$ possède deux propriétés intéressantes :

- $\tilde{Z}(0) = \frac{D}{\pi}$, résultat évident à partir des relations (III-3) et (III-4)
- $\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{Z}(\omega) d\omega = \frac{kT}{M}$. Nous donnons en Annexe II une démonstration

de ce résultat.

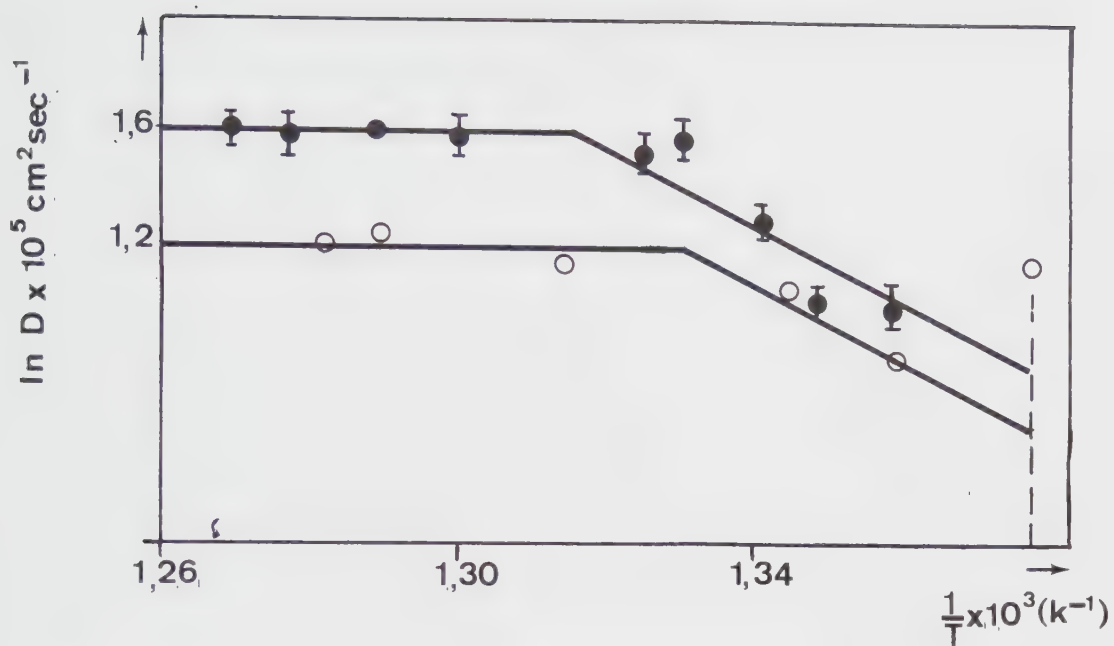


Fig.III-1. Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques d'après la loi de Eyring - Stokes - Einstein.

Il est intéressant de comparer la courbe expérimentale $\tilde{Z}(\omega) = f(\omega)$ du sodium liquide, (Fig. III-2), avec les courbes théoriques d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques (Fig. III-3-a) et d'oscillateurs harmoniques d'Einstein dont le centre de gravité est animé lui même d'un mouvement brownien (Fig. III-3-c). Un ensemble d'oscillateurs harmoniques apporte une contribution nulle à la diffusion. Par contre des oscillateurs harmoniques, animés simultanément d'un mouvement brownien, contribuent à la mobilité du liquide. Nous avons représenté sur la figure III-3-b la fonction $\tilde{Z}(\omega)$ calculée pour un mouvement brownien d'atomes. Ce sont ces mouvements qui peuvent donner une valeur élevée au coefficient de diffusion. Dans ce cas un atome se déplace librement durant un certain temps, il s'arrête et repart mais sans garder aucun "souvenir" de son déplacement précédent. Un tel mécanisme ("free-diffusion") nécessite dans un liquide un déplacement coordonné des atomes voisins. Il est différent du mécanisme de diffusion par "sauts" ("jump-diffusion").

En effet, dans le cas d'une diffusion par sauts, l'atome passe un grand moment à vibrer autour de sa position d'équilibre entre deux sauts successifs ; dans le cas qui nous intéresse ici, l'atome passe une partie non négligeable du temps en déplacement libre. Egelstaff montre qu'il convient alors de remplacer la masse M de l'atome en mouvement par une masse efficace M^* .

Cette masse efficace doit inclure celles des atomes voisins liés au mouvement. En outre, puisque la masse effective tient compte des masses des atomes qui doivent se déplacer pour permettre le mouvement de l'atome considéré, il faut définir aussi une "distance de corrélation" ℓ^* . Cette distance est celle du re-arrangement qui permet le mouvement d'un atome. La masse est évidemment la masse de chaque atome. Il convient de remarquer que le spectre des mouvements calculé pour des oscillateurs d'Einstein dont le centre de gravité se déplace en un mouvement brownien, est très voisin du spectre expérimental du sodium liquide (Fig. III-2). Néanmoins le modèle ne rend pas compte du minimum de la courbe expérimentale pour les faibles fréquences.

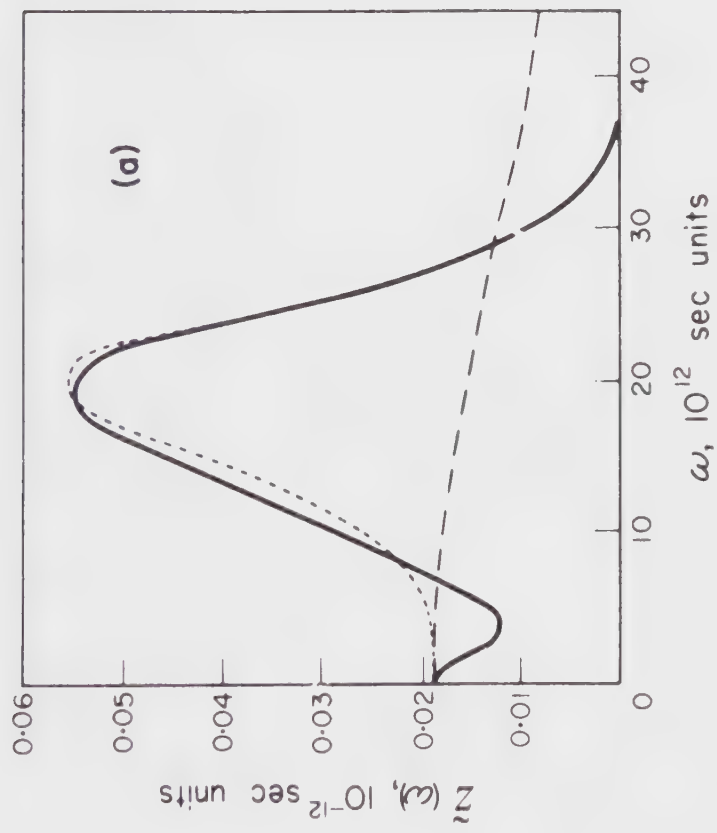


Fig. III-2. Densité spectrale expérimentale du sodium liquide.

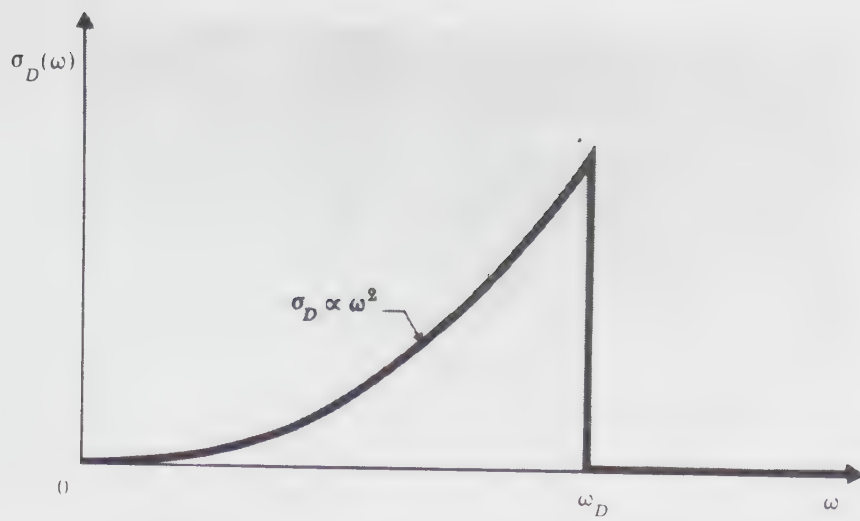


Fig.III- 3.a)

Densité spectrale d'un ensemble oscillateurs, d'Einstein et approximation de Debye

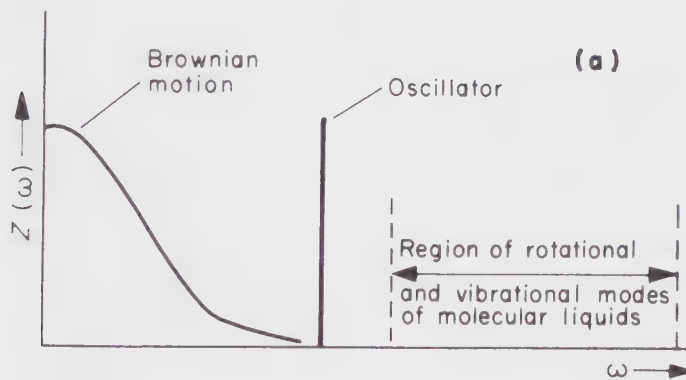


Fig. III-3.b)

Mouvement brownien

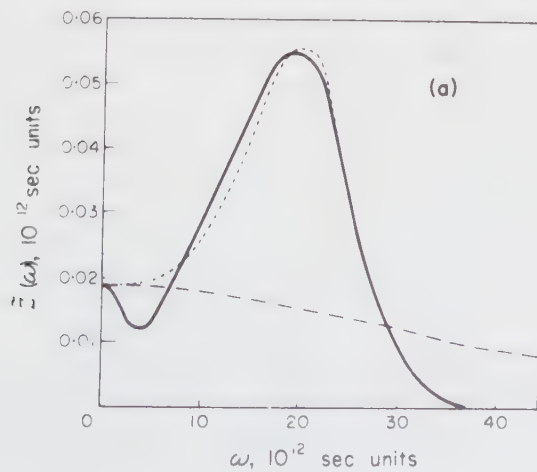


Fig. III-3.c)

Oscillateur animé d'un mouvement brownien

March et Brown^{(4) (5)} proposent une méthode simplifiée et approximative pour exploiter le spectre des fréquences et estimer le coefficient de diffusion. Ils remplacent le spectre réel par un rectangle dont la fréquence de coupure est ω_D (fréquence de Debye) et l'ordonnée D/π .

Dans ce cas évidemment l'intégration de $\tilde{Z}(\omega)$ est aisée.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{Z}(\omega) d\omega = kT/M = 2 \omega_D \frac{D}{\pi} \quad (\text{III-5})$$

$$\text{Soit} \quad D = \frac{\pi}{2} \frac{kT}{M \omega_D} \quad (\text{III-6})$$

March et Brown utilisent cette relation au point de fusion ($T = T_F$) et assimilent la fréquence ω_D du solide à celle du liquide. Ils négligent d'autre part le rapport $\pi/2$.

$$D_{T_F} \approx \frac{k T_F}{\omega_D M} \quad (\text{III-6})$$

Cette dernière approximation peut s'expliquer en considérant, comme nous l'avons dit, que c'est en fait une masse effective M^* , supérieure à M qui intervient dans la diffusion par mouvement brownien.

Nous avons reproduit dans le tableau III-2 les résultats des calculs de March et Brown.

Eléments	$D_{\text{exp}} \cdot 10^5$	$D_{\text{théorique}} \cdot 10^5$	$D_{\text{exp}}/D_{\text{théorique}}$
Li	6,5	12,3	1,9
Na	4,1	6,4	1,6
K	3,9	6,5	1,4
Cu	4,0	4,5	1,0
Ag	2,6	3,4	1,3
Zn	2,0	2,0	1,0
Mg	1,2	1,0	0,9
In	1,7	2,1	1,3
Sn	2,7	1,0	0,5
Pb	2,2	2,1	0,9
Ar	1,5	1,7	1,1

TABLERU III-2

Nous avons estimé par cette méthode la valeur de la fréquence limite de coupure, pour le cas du tellure liquide pour $T \sim T_F$ et $T \sim T_F + 30$ K.

Le tableau III rassemble les valeurs obtenues.

$D_{\text{exp}} \cdot 10^5$	Température (K)	$\omega_{\text{Limit}} \cdot 10^{12}$	$\theta_{\text{caractéristique}}$ (K)
$\sim 1,8$	725	26,25	190
$\sim 4,5$	755	10,93	79

TABLEAU III-3

Valeurs de la fréquence et de la température caractéristique par le modèle de March et Brown pour le tellure liquide

Au voisinage du point de fusion la température caractéristique calculée est voisine de celle du solide ($\theta_{\text{solide}} = 141$ K)⁽⁴³⁾, alors qu'à plus haute température elle est beaucoup plus faible.

A partir de $T_F + 30$ K environ, la structure devient plus compacte et les liaisons interatomiques s'affaiblissent. Ce fait est traduit par une diminution notable des fréquences de vibration.

La transition $\text{Te}_{2+4} \rightarrow \text{Te}_{3+3}$ peut raisonnablement s'expliquer par ce changement des fréquences de vibration comme le suggère Cabane. Les déterminations actuelles de l'entropie solide et liquide font que la variation d'entropie, liée à la transformation $\text{Te}_{2+4} \rightarrow \text{Te}_{3+3}$ est incluse dans les valeurs proposées pour l'entropie de fusion ΔS_F .

Nous pouvons à partir des résultats du tableau III-3 estimer cette contribution à l'entropie de fusion du tellure liquide à l'aide du modèle d'Einstein :

$$\Delta S \approx 3 R \ln \frac{\theta_{2+4}}{\theta_{3+3}}$$

relation qui conduit à environ $5,20 \text{ cal.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (ΔS_F du tellure liquide = $5,8 \text{ cal.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). L'estimation que nous proposons ici montre qu'une part

importante de cette entropie de fusion est due à la transition $Te_{2+4} \rightarrow Te_{3+3}$. Hicter⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ interprète la variation d'entropie à la fusion par l'apparition dans l'état liquide de degrés de liberté de translation comparables à ceux du mouvement brownien que nous avons analysé précédemment. Lorsque l'énergie d'un degré de liberté de vibration est supérieure à une valeur critique ϵ , il se produit une fluctuation locale de densité qui englobe 5 atomes et qui fait apparaître un degré de liberté de translation. Cette valeur de ϵ , ainsi que la distance de translation δ , peuvent être estimées à partir du potentiel interatomique de Mie⁽¹³⁾.

Il suffit en effet d'écrire que la distance interatomique d prend une valeur critique d^* telle que les forces de rappel deviennent nulles

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)_{d=d^*} = 0 \quad (\text{III-8})$$

Cette relation permet d'estimer la valeur de ϵ et la distance de translation par :

$$\epsilon = \Phi(d^*) - \Phi(d) \quad (\text{III-9})$$

$$\delta = 2(d^* - \sigma) \quad (\text{III-10})$$

σ étant le diamètre du "cœur dur".

Les fonctions de partition d'un degré de liberté de vibration et d'un degré de liberté de translation s'écrivent en fonction de la température caractéristique moyenne θ , de l'énergie ϵ et de δ

$$q_v = \frac{T}{\epsilon} (1 - e^{-\epsilon/kT}) \quad (\text{III-11})$$

$$q_t = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta e^{-\epsilon/kT} \quad (\text{III-12})$$

Pour les N atomes du liquide l'enthalpie libre et l'entropie s'écrivent :

$$G_L = -N \Phi_e + 3RT \ln(q_t + q_v) \quad (\text{III-13})$$

$$S_L = 3R \ln(q_t + q_v) + \frac{3}{2} R \left[1 + \frac{q_v}{q_t + q_v} \right] + 3 \frac{N \epsilon}{q_v + q_t} \left[q_t - \frac{e^{-\epsilon/kT}}{1 - e^{-\epsilon/kT}} \cdot q_v \right] \quad (\text{III-14})$$

En ce qui concerne la diffusion, Hicter admet que les degrés de liberté de vibrations sont animés simultanément d'un mouvement brownien et contribuent ainsi, mais par une faible part (10 % à 25 %) à la mobilité globale.

Les degrés de liberté de translation restent la contribution la plus importante à D :

$$D = D_v + D_t = \frac{hN}{8\pi^2} \frac{T^2}{\epsilon_L^2} \frac{1 - e^{-\epsilon/T}}{q_t + q_v} + \delta^2 \frac{kT}{h} \frac{e^{-\epsilon/kT}}{q_v + q_t} \quad (\text{III-15})$$

Il faut remarquer que ce traitement peut conduire à un spectre $\tilde{Z}(\omega)$ satisfaisant.

En effet, comme le montre la figure III-4, la somme des contributions peut expliquer le minimum observé sur la courbe expérimentale du sodium liquide.

Ce modèle permet d'autre part de calculer les pourcentages en degrés de liberté de vibration et de translation. Il suffit pour cela d'écrire l'égalité des potentiels chimiques des atomes ayant différents degrés de liberté. Le nombre de translateurs est généralement voisin de 20 %.

Une méthode d'exploitation intéressante de ce dernier modèle consiste à estimer θ et ϵ à partir des valeurs expérimentales de l'entropie du liquide et du coefficient de diffusion. Pour cela nous adoptons pour δ la valeur $(\frac{V}{N})^{1/3}$.

L'absence de données expérimentales pour l'entropie du tellure liquide entre T_F et $T_F + 30$ K nous a conduit à faire cette détermination uniquement pour $T > T_F + 30$ K. Le tableau III-IV rassemble les résultats obtenus.

Température (K)	S_L (cal. mole ⁻¹ . K ⁻¹)	D_L (cm ² . sec ⁻¹) . 10 ⁵	ϵ (calories)	θ (K)
800	24,81	4,9	4813	51
900	25,87		4795	50,3
1000	26,82		4745	48,3

TABLEAU III-IV

Estimation des paramètres ϵ et θ du modèle d'Hicter pour le tellure liquide.

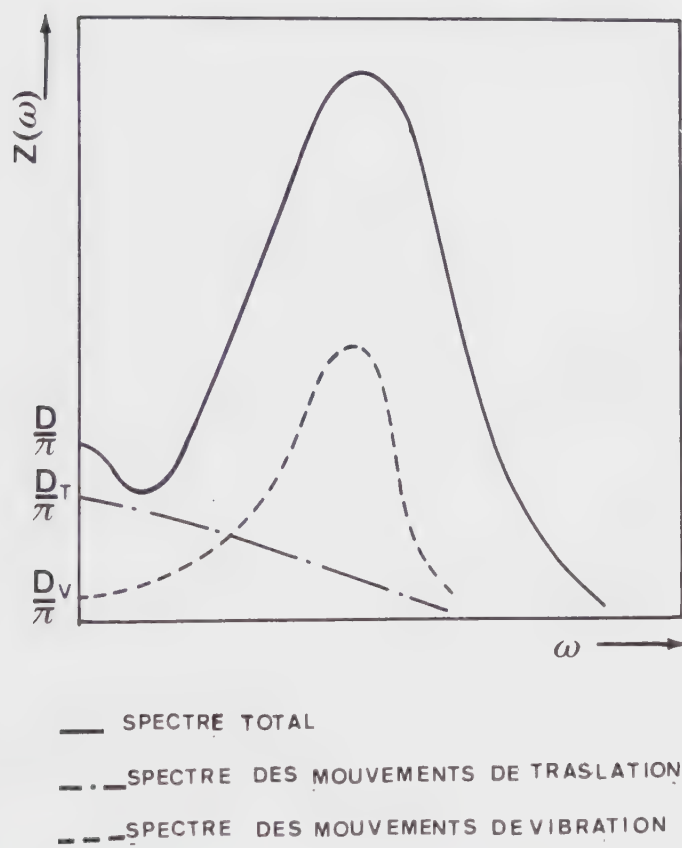


Fig. III-4. Contribution des spectres de vibration et de translation au spectre total de fréquences (cas du sodium).

Ainsi la valeur de θ qui permet d'ajuster le modèle sur les valeurs expérimentales vaut environ 50 K, pour $T > T_F + 30$ K, ce qui correspond à une température caractéristique

$$\theta_{\text{coupure}}^L \approx \frac{4}{3} \bar{\theta} = 70 \text{ K}$$

Des mesures précises de la chaleur spécifique du tellure liquide seraient très intéressantes dans le domaine de température que nous avons étudié ici.

III-3 - Alliages Se-Te

Trois constatations importantes se dégagent des résultats expérimentaux que nous avons obtenus :

- la mobilité atomique du sélénium liquide est très inférieure à celle du tellure. Ce fait peut être relié à la structure en chaîne - cycle de Se_8 du sélénium. Il est concevable que l'énergie des liaisons soit encore dans ce cas plus forte que dans celui du tellure avec une configuration locale $2 + 4$.

- le sélénium en faible quantité (1 %) dans le tellure diffuse plus rapidement que le solvant et réciproquement il n'influe pas sur la mobilité du solvant.

- l'énergie de ses liaisons avec le tellure semble donc notablement plus faible que les liaisons Te-Te.

Des mesures expérimentales nombreuses, tant pour le sélénium liquide que pour les alliages sélénium-tellure donneraient un éclairage sur l'état structural du Se et des alliages⁽⁴⁵⁾.

Mais pour réaliser ces expérimentations il est nécessaire avant tout de mettre au point une méthode qui permettrait de rendre facile le maniement du sélénium liquide.

CONCLUSION

L'étude de la variation avec la température du coefficient d'autodiffusion du tellure liquide nous a permis de mettre en évidence deux domaines de comportement différents.

Entre T_F et $T_F + 30$ K environ, le coefficient d'autodiffusion varie très rapidement.

Un lissage linéaire permet de déterminer une énergie d'activation Q et une constante D_0 anormalement élevées pour un métal ou semi-métal liquide. Nous avons interprété cette transition pour un changement de structure locale ($Te_{2+4} \rightarrow Te_{3+3}$).

Cette transformation s'accompagne d'un affaiblissement des liaisons interatomiques. Nous avons mis ce fait en évidence, en estimant théoriquement les températures caractéristiques de chacune des deux structures.

Ces estimations ont permis également de rendre compte de la valeur anormalement élevée de l'entropie de fusion du tellure.

Enfin, l'étude des alliages Te-Se ($X_{Se} = 0,01$) et un essai d'étude du sélénium liquide, nous ont conduit aux conclusions suivantes :

- la mobilité atomique du sélénium liquide est encore plus faible que celle du tellure liquide aux basses températures.
- la présence d'une faible quantité de sélénium ne modifie pas la mobilité du tellure liquide.
- par contre, la mobilité du sélénium, dilué dans le tellure, est très grande.

ANNEXE I

Solution de l'équation de Fick

Séparation des variables :

Nous pouvons supposer que la solution de l'équation de Fick a la forme $C(X,t) = Z(X) T(t)$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = Z(X) \frac{dT}{dt}(t) ; \quad \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = T \frac{d^2 Z(X)}{dX^2}$$

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = Z(X) \frac{dT}{dt}(t) = D T(t) \frac{d^2 Z(X)}{dX^2} = C = -\lambda^2 D$$

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \quad .'. \quad T(t) = e^{-\lambda^2 D t}$$

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dX^2} = -\lambda^2 \quad .'. \quad Z(X) = A \sin \lambda X + B \cos \lambda X$$

$$C(X,t) = (A \sin \lambda X + B \cos \lambda X) e^{-\lambda^2 D t}$$

Or, la solution la plus générale sera :

$$C(X,t) = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m X + B_m \cos \lambda_m X) e^{-\lambda_m^2 D t}$$

La condition initiale est $C = C_0 \quad 0 < X < L \quad \text{par } t = 0$

et les conditions limites sont :

$$\frac{\partial C}{\partial X}(0,t) = 0$$

$$C(L,t) = 0$$

Nous pouvons démontrer⁽³⁴⁾ :

$$B_m = 4 C_0 / m \pi$$

$$C(X,t) = \sum_{n=0}^{\infty} 4 C_0 \frac{1}{(2n+1)} \cos. \frac{(2n+1)}{L} \pi \cdot e^{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt/4L^2}$$

$$\bar{C}(X_1 t) = \frac{1}{L} \int_0^L C(X_1 t) dX = \frac{4C_0}{\pi} \frac{1}{L} \sum_{n=0}^{\infty} \exp - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2} \int_0^L \sin(2n+1) \pi \cdot dX$$

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp - (2n+1)^2 \pi^2 Dt/4L^2$$

S'il y a concentration initiale C_i :

$$\frac{\bar{C}-C_i}{C_0-C_i} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp - (2n+1)^2 \frac{\pi^2 Dt}{4L^2}$$

ANNEXE II

RELATION entre la FONCTION CORRELATION des VITESSES et le COEFFICIENT de DIFFUSION

Considérons un atome qui a une composante de vitesse $v_x(t)$ sur l'axe x au temps t . Après un intervalle de temps $t_1 - t$ sa vitesse devient $v_x(t_1)$. La fonction de corrélation des vitesses s'écrit :

$$Z(\tau) = \langle v_x(t) \cdot v_x(t_1) \rangle = \langle v_x(0) v_x(\tau) \rangle \quad \text{où } \tau = t_1 - t$$

Considérons la distance L_x , qu'un atome parcourt sur l'axe x , pendant un intervalle de temps T supposé long :

$$\Delta L_x = L_x(T) - L_x(0) = \int_0^T J(t) dt$$

$$\text{où } J(t) = \frac{dL_x}{dt} = v_x(t)$$

Le déplacement quadratique moyen est alors :

$$\overline{\Delta L_x^2} = \int_0^T \int_0^T \langle J(t) J(t_1) \rangle dt dt_1 = \int_0^T \int_0^T \langle v_x(0) v_x(\tau) \rangle dt dt_1$$

Nous pouvons modifier les limites d'intégration :

$$\int_0^T dt \int_{-t}^{T-t} d\tau = \int_{-T}^0 d\tau \int_{-\tau}^T dt + \int_0^T d\tau \int_0^{T-t} dt \equiv \int_0^T d\tau \cdot 2 \int_{\tau}^T dt$$

et le parcours quadratique moyen s'écrit :

$$\begin{aligned} \overline{\Delta L_x^2} &= 2 \int_0^T \langle v_x(0) v_x(\tau) \rangle d\tau \int_0^T dt = 2 (T - \tau) \int_0^T \langle v_x(0) v_x(\tau) \rangle d\tau \\ &= 2 T \left(1 - \frac{\tau}{T}\right) \int_0^T \langle v_x(0) v_x(\tau) \rangle d\tau \quad \text{quand } T \gg \tau \quad \text{cette relation peut s'écrire :} \\ \overline{\Delta L_x^2} &\approx 2 T \int_0^\infty \langle v_x(0) \cdot v_x(\tau) \rangle d\tau, \quad \text{avec } \overline{\Delta L_x^2} = \frac{\ell^2}{3} \end{aligned}$$

(47) - J. PETIT et N.H. NACHTRIEB - J. Chem. Phys. 24 (1956), p, 1056

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - P.A. EGELSTAFF - "An introduction to the liquid state" - Academic Press (1967)
- (2) - L. Van HOVE - Phys. Rev. 95 (1954), 249
- (3) - S.A. RICE et P. GRAY - "The statistical mechanics of simple liquids" Wiley (1965)
- (4) - R.C. BROWN et N.H. MARCH - Physics Chem. Liquids 1, (1968), 141
- (5) - R.C. BROWN et N.H. MARCH - "Amorphous Materials" Douglas et Ellis (1971)
- (6) - S. GLASSTONE, K. LAIDLER et H. EYRING - "The theory of Rate Processes" Mc Graw Hill (1941)
- (7) - J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTIS et R.B. BIRD - "Molecular theory of gases and liquids" Wiley (1954)
- (8) - J. FRENKEL - "Kinetic theory of liquids" Dover Publications (1955)
- (9) - N.H. NACHTRIEB - "The properties of liquid metals" Proceedings of the international conference held at Brookhaven National Laboratory, Upton N.Y. U.S.A. Ed. Taylor and Francis (London), p. 309 (1967)
- (10) - P. HICTER - Thèse Université de Grenoble (1970)
- (11) - P. HICTER, F. DURAND et E. BONNIER - Journal de Chimie Physique (1971), 68 n° 5, p. 809
- (12) - P. HICTER, F. DURAND et E. BONNIER - Journal de Chimie Physique (1971), 68 n° 5, p. 804
- (13) - J. Ch. JOUD, P. HICTER et H. RUPPERSBERG - (à paraître)
- (14) - J. KIRKWOOD - J. Chem. Phys. 14 (1946), p. 180
- (15) - J. KIRKWOOD et S. RICE - J. Chem. Phys. 31, (1959), p. 901
- (16) - S.A. RICE - Molec. Phys. 4, (1961) p. 305
- (17) - K. ICHIKAWA et M. SHIMOJI - Phil. Mag. 20 (1969), p. 341
- (18) - M. ROSEN - Thèse Université de Grenoble, (1972)
- (19) - A.F. IOFFE et A.R. REGEL - "Progress in Semiconductors" 4 (1960) p. 237
- (20) - V.M. GLAZOV, S.N. CHIZHEVSKAYA et N.N. GLAGOLEVA - "Liquid Semiconductors" Plenum Press (1969)
- (21) - A.I. BLUM et A.R. REGEL - Zh. Tekhn. Fiz. 23 (1953) p. 783
- (22) - N.P. MOKROVSKII et A.R. REGEL - Zh. Tekhn. Fiz. 25 (1955), p. 2093

- (23) - E. BONNIER, P. HICTER et S. ALEONARD - C.R. 258 (1964), p. 166
- (24) - J.C. PERRON - C.R. 258 (1964), p. 4698
- (25) - M. BREUIL et G. TOURAND - C.R. 270 (1970), p. 109
- (26) - R. BUSCHERT, J.G. GEIB et K. LARK-HOROVITZ - Phys. Rev. 98, (1955), p. 1157
- (27) - B. CABANE et J. FRIEDEL - Le Journal de Physique 32 (1971), 73
- (28) - A. EISENBERG et A.V. TOBOLSKY - J. Polymer Science 46 (1960), 19
- (29) - G. CARERI, A. PAOLETTI et M. VICENTINI - Nuovo Cim. 10 (1958), p. 1088
- (30) - A. TEILLIER - Thèse Université de Grenoble (1971)
- (31) - C. POTARD - Thèse Université de Grenoble (1972)
- (32) - S. LARSSON et A. LODDING - Rapport interne Université de Göteborg (1969) (Suède)
- (33) - J.S. ANDERSON et K. SADDINGTON - J. Chem. Soc. 52 (1949), p. 5381
- (34) Y. ADDA et J. PHILIBERT - "La diffusion dans les solides" Bibliothèque des Sciences et techniques nucléaires (1966)
- (35) - L. YANG, G. DERGE et M. KADO - Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs 212 (1958), p. 638
- (36) - W. GISSLER, A. AXMANN et T. SPRINGER - Proc. Conf. on Inelastic Scattering of neutrons I.A.E.A. Vienna (1968), vol. II
- (37) - P. PAVLOV et E.C. DOBROKHOTOV - Soviet Phys. Solid State 12 (1970) p. 225
- (38) - A. AXMANN, W. GISSLER et T. SPRINGER - "The Physics of Selenium and Tellurium" Pergamon Press (1969) p. 299
- (39) - Sh. MOVLANOV et A.A. KULIEV - Soviet Physics Solid State 4 (1962), p. 394
- (40) - R.N. GHOHTAGHORE - Phys. Rev. 155 (1967) p. 598
- (41) - D. KURLAT, C. POTARD, P. HICTER et E. BONNIER - C.R., T. 274 N° 11 - Série C (1972), p. 1009
- (42) - B. CABANE - Thèse Université de Paris-Sud (1971)
- (43) - F. SEITZ et D. TURNBULL - "Solid State Physics (16)
- (44) - F. REIFF - "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" (1965)
- (45) - F.L. KONOPEL'KO et D.K. BELASCHENKO - Soviet Physics Solid State Vol. 12 N° 1 (1970), p. 227
- (46) - J.D. VERHOEVEN - Transactions of the Metallurgical Society of AIME 242, (1968), p. 1937

(47) - J. PETIT et N.H. NACHTRIEB - J. Chem. Phys. 24 (1956), p, 1056

